

# **Desarrollo de materiales de construcción con cemento de bajo pH, compatibles con la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad.**

**José Luis García Calvo**

**Tesis Doctoral – 2012**



**Facultad de Ciencias**

**Directoras: M<sup>a</sup> Cruz Alonso Alonso  
Ana M<sup>a</sup> Hidalgo López  
Tutor: Jaime Cuevas Rodríguez**

A mis padres.

## **AGRADECIMIENTOS**

La finalización de este estudio no hubiera sido posible sin la ayuda, apoyo y colaboración de muchas personas, por lo que no quiero dejar pasar la oportunidad de agradecerse en estas pocas líneas. En primer lugar, y como no podía ser de otro modo, quiero agradecer a mis directoras de tesis, la Dra. M<sup>a</sup> Cruz Alonso y la Dra. Ana Hidalgo, la oportunidad que me brindaron para llevar a cabo este trabajo y la confianza que han depositado en mí a lo largo de estos años, permitiéndome colaborar en diversos proyectos y trabajos de investigación, iniciándome y formándome en este mundo apasionante de la investigación. Igualmente, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Jaime Cuevas por haber tutorado este trabajo, mejorándolo con sus comentarios y sugerencias.

Durante estos años, he tenido la fortuna de compartir buenos momentos, profesionales y amigables, con diversos compañeros a los que no puedo dejar de mencionar, muchos de los cuales se han convertido en amigos. En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis antiguos compañeros de departamento, de CISDEM y a muchos compañeros del Instituto Eduardo Torroja por sus ánimos constantes y su apoyo durante una etapa profesional complicada, que hubiera sido mucho más difícil superar sin su ayuda. Nunca olvidaré lo afortunado que me sentí al tener tanto aliento alrededor. En segundo lugar, mostrar mi gratitud hacia aquellos con los que he compartido momentos irrepetibles y que siempre tendré presentes en mi retina, que han hecho que este camino, a veces tortuoso, sea más agradable, varios de los cuales ya no están en el instituto. Inolvidables los “momentos sábado por la tarde” con “mi compi” Mer (Firstline y Defensor), los irrepetibles “pit corrosion” con el Dr. Recio, las increíbles anécdotas del “hombre desactualizado” con Cris, los apasionantes “pirata” con Evuti y los desternillantes “lost in translation” con Hitham. Y como no, imposible olvidar todos los períodos de laboratorio compartidos con la mejor técnico de investigación imaginable: Virtu, este estudio no hubiera sido posible sin tu ayuda; además, jamás pude imaginar que el montaje-desmontaje de celdas fuera tan grato. Pero son muchos otros los compañeros/amigos que me han allanado el camino con divertidas charlas, cafés y momentos “outside Torroja” compartidos: Fran, María, Filipe, Álvaro, Edu, Carlos, Virgi, Fabiano, Samu y un largo etcétera que no quiero que se quede en la recámara.

Por todo lo que me ha enseñado y la forma tan educativa de hacerlo, quiero dar las gracias al Dr. Fernández Luco, principal culpable de mi entusiasmo hacia la investigación con hormigones y hacerme entender que se trata de materiales “muy vivos”. Igualmente, quiero agradecer a los compañeros de los servicios generales y administrativos del instituto, por ayudarme en todo lo posible con los ensayos y/o trámites necesarios. En especial, gracias a Cristina y Paco por la cantidad de análisis que me han realizado, siempre con una sonrisa, y a Lluca, por los inolvidables ratos pasados en el microscopio con mis “muestras raras”. Del mismo modo, quisiera agradecer a los investigadores de este y otros centros de investigación, nacionales o extranjeros, que se han interesado por este trabajo y me han aportado ideas para el mismo.

Quiero mostrar mi gratitud a ENRESA, al proyecto europeo ESDRED (FI6W-CT-2004-508851) y al Ministerio de Ciencia e Innovación, por la financiación recibida para la realización de este trabajo. Me gustaría también agradecer a los responsables del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba, especialmente a Juan y Juan Isidro, por posibilitarme realizar en sus instalaciones los ensayos de FTIR y RMN y ayudarme con la interpretación de los resultados, y, por idénticos motivos, a los responsables del Laboratorio HydrASA (*Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations*) de la Universidad de Poitiers, perteneciente al CNRS. Así mismo, me gustaría dar las gracias a “Cementos Pórtland Valderrivas” de Alcalá de Guadaira, Sevilla, a “Cementos Molins S.A.” de Barcelona, y a “Ferroatlántica S.L.” de Sabón, A Coruña, por el acopio de los materiales utilizados en este estudio.

Por último, pero no por ello menos importante, deseo expresar mi gratitud a las personas que, aunque menos involucradas en este estudio, con su amistad y cariño hacen mi día a día más placentero. En primer lugar, a mis padres, por la educación y el afecto que me han dado, y por enseñarme a mirar siempre hacia delante evitando conflictos innecesarios. A mi hermana y mi cuñado, por aguantar estoicamente mis malos días y ser mis mejores amigos. A mis abuelos, primos, tíos y demás familiares, por su cariño incondicional. A mis amigos de toda la vida y a aquellos que se han ido haciendo poco a poco un hueco en ella, por tantos grandes momentos compartidos y los que nos faltan por compartir.

A todos ellos, GRACIAS.



## **RESUMEN**

La generación de residuos radiactivos constituye un problema de seguridad ambiental y social, y se requiere de tecnologías y sistemas de gestión de los mismos que sean fiables y que garanticen la seguridad tanto para las generaciones presentes como para las futuras. Para una adecuada gestión, los residuos radiactivos se han clasificado en dos grandes grupos, siendo los de Alta Actividad, con isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años, los considerados en este estudio.

En el caso de su almacenamiento definitivo o permanente, la opción más aceptada internacionalmente es ubicarlos en un almacén geológico profundo (AGP), basado en el principio “Multibarrera”, que consiste en interponer una serie de barreras consecutivas, artificiales y naturales, que aseguren elevados tiempos de tránsito entre cualquier radionucleido y la biosfera. En estos AGP habrá gran cantidad de materiales base cemento, fundamentalmente hormigón, en contacto con una de las barreras de ingeniería: la barrera de bentonita. Además, estos materiales estarán también en contacto con el agua subterránea presente en la formación geológica y, si se emplea hormigón convencional, la interacción de este con el agua provocará la generación de una pluma alcalina, con un pH por encima de 13 que puede alterar la capa de bentonita. Para mantener la estabilidad de esta arcilla, que es función del pH del medio, es necesario desarrollar materiales base cemento cuyo pH esté por debajo de 11, de tal modo que la velocidad de alteración de la bentonita sea extremadamente lenta, siendo este desarrollo uno de los objetivos principales del presente estudio.

Para llevar a cabo este objetivo se han empleado dos tipos de familias de cementos. Por un lado, dado el mayor conocimiento y utilización de los cementos tipo Portland (OPC), se han desarrollado cementos de bajo pH a partir del empleo de OPC con elevados contenidos de adiciones minerales ricas en sílice que permitan disminuir el pH de la solución de los poros hasta los valores aceptables. Además, en este trabajo de investigación, como alternativa también se plantea la utilización de materiales base cemento basados en cemento de aluminato de calcio (CAC), puesto que presentan valores inferiores de pH en el fluido de sus poros. En este caso, también se deben emplear elevados contenidos de adiciones minerales ricas en sílice para evitar el proceso de conversión que se produce en los materiales basados en CAC en los que los

productos cristalinos formados inicialmente,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (hidratos hexagonales), son sustituidos por hidratos estables de mayor densidad, tanto la fase cúbica hidrogranate ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), como el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , conocido como gibbsita ( $\text{AH}_3$ ). Este proceso de conversión genera un aumento de la porosidad del material con la consecuente disminución de resistencias mecánicas.

Por lo tanto, en ambas familias de cementos (CAC y OPC), la introducción de adiciones minerales va a modificar las propiedades microestructurales de estos materiales, modificando igualmente sus prestaciones en usos posteriores, modificaciones que han sido evaluadas en profundidad en la presente tesis doctoral.

Primeramente, dado que el pH es el parámetro clave para catalogar los materiales base cemento objeto de este estudio, se han evaluado métodos de caracterización de la composición química de la solución de los poros de materiales base cemento, y se ha puesto a punto un método de medida sencillo y rutinario (aplicable de forma rutinaria en el laboratorio) que permitiera la obtención del pH de estos materiales de un modo rápido y certero.

En segundo lugar, considerando las dos vías propuestas para la obtención de materiales base cemento de bajo pH, se seleccionaron los materiales de partida y se fabricaron pastas con diversas formulaciones base cemento, mezclando cada cemento de partida, con distintos porcentajes de adiciones minerales en formulaciones binarias y ternarias. Las adiciones minerales ricas en sílice empleadas han sido el humo de sílice (HS), las cenizas volantes (CV) y las escorias de horno alto (ESC). En las pastas fabricadas se ha llevado a cabo una caracterización físico-química del fluido de sus poros, viendo su evolución desde las primeras edades de curado. Además, se ha realizado una caracterización microestructural de las fases sólidas formadas empleando diferentes técnicas, evaluando también su evolución con la hidratación, analizando las diferencias existentes entre las formulaciones de bajo pH y las formulaciones base cemento convencional.

En las mezclas basadas en CAC, la inclusión de elevados contenidos de adiciones minerales (humo de sílice o cenizas volantes), en formulaciones binarias o ternarias, promueve una ligera disminución del valor del pH del fluido de los poros a partir de los

30 días de hidratación con respecto al valor medido en mezclas de CAC sin estas adiciones, obteniéndose en ciertos casos valores de pH de la solución de los poros inferiores a 11. La consecución de estos valores de pH aceptables implica, considerando muestras binarias, un contenido mínimo de HS del 30% y de CV algo superior, o de forma equivalente, un contenido en sílice en la formulación de partida superior al 30%, consideración válida para muestras tanto binarias como ternarias. Hay que indicar que los valores de pH medidos en la solución de los poros de estos materiales se mantienen bastante estables desde los 90 hasta los 2 años de hidratación, aunque en las pastas con un menor contenido en  $\text{SiO}_2$  (<25%) y, sobre todo, en formulaciones binarias con CV, puede haber una ligera disminución dentro de este período, descenso asociado con la velocidad de reacción más baja de las CV con respecto al HS, dada su naturaleza más cristalina, su mayor tamaño de partícula y su menor contenido en  $\text{SiO}_2$ .

Desde un punto de vista microestructural, en los materiales basados en CAC con elevados contenidos de adiciones minerales se ha conseguido limitar el proceso de conversión, entendido como el hecho de impedir que los hidratos hexagonales formados inicialmente,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , evolucionen a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y gibbsita ( $\text{AH}_3$ ). Las pastas de CAC sin adiciones minerales, a los 30 días de hidratación presentan como componentes principales el hidrogranate y la gibbsita, mientras que en las de bajo pH, la mayor parte de las fases hexagonales iniciales ( $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) han evolucionado a miembros intermedios de la solución sólida grossular-hidrogrossular con inclusión de sílice en su composición ( $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ) o a strätlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ), pero no al  $\text{C}_3\text{AH}_6$  que aparece en el CAC puro. Esta substitución o conversión en aluminosilicatos cálcicos hidratados, provoca que estos hidratos, comparados con el  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , sean más estables y resistentes. Además, es destacable que en las pastas de bajo pH con mayor porcentaje de adición mineral (contenidos de HS del 30% o superiores, o del 50% de CV), incluso tras dos años de hidratación se detecta la presencia del hidrato hexagonal  $\text{CAH}_{10}$  y no la del  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , lo que indica una elevada estabilidad de los productos de hidratación formados.

Además, a mayor contenido de sílice en la formulación base cemento, la reacción de formación de strätlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) está favorecida y, generalmente, mayor es también la inclusión de sílice en las matrices  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ , por lo que menor es el proceso de conversión. Se ha determinado que para que ambos fenómenos sean apreciables, se necesita un porcentaje mínimo de  $\text{SiO}_2$  en la formulación de partida similar o superior al

30%, lo que, considerando muestras binarias, equivale a un contenido mínimo de HS del 30% y de CV del 50%. Sin embargo, en las medidas de resistencias mecánicas realizadas, con sólo un 30% de CV se consigue el control del proceso de conversión, por lo que aunque esta adición es menos eficiente que el HS, también controlaría el proceso de conversión a nivel macroestructural. Esto se debe a que parece que el HS va a favorecer la formación de strätlingita mientras que las CV favorecen más la formación de miembros intermedios de la solución granate-hidrogranate con sílice en su composición. Por otro lado, en este estudio se postula que la transformación de los hidratos iniciales metaestables en matrices C-A-S-H está favorecida por la formación durante las primeras etapas de hidratación del monocarboaluminato cálcico ( $C_4A\bar{C}H_{11}$ ), que actuaría como precursor de este proceso.

Respecto a las pastas de cemento basadas en OPC con adiciones minerales, en formulaciones binarias, contenidos de HS superiores al 40% promueven una disminución drástica del pH a los 90 días de hidratación, con respecto a las mezclas de OPC sin adición mineral. Por el contrario, contenido superiores (50%) de CV o ESC, no consiguen generar esta bajada de pH. En estas pastas, el valor de pH obtenido a los 90 días de hidratación es claramente dependiente del porcentaje de sílice existente en la formulación, siendo el pH menor cuanto mayor es este porcentaje, existiendo una relación prácticamente lineal, obteniéndose en ciertos casos valores inferiores a 11. Además, de los 90 días a los 2 años de hidratación existe una elevada estabilidad en el valor del pH del fluido de los poros de estos materiales.

La obtención de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC implica el empleo de formulaciones con un mínimo de un 45% de sílice en su composición, lo que se puede conseguir con un 40% de humo de sílice en formulaciones binarias o diferentes porcentajes de esta adición junto con CV en formulaciones ternarias, dentro de los materiales tipo empleados en este estudio. Las formulaciones ternarias compuestas por OPC+HS+ESC son menos eficaces a este respecto.

La disminución del pH del fluido de los poros observada en las pastas de bajo pH basadas en OPC es debida a la disminución en el contenido en portlandita (hidróxido cálcico hidratado) como consecuencia de la reacción puzolánica de este hidrato con la sílice de las adiciones minerales, existiendo una relación muy estrecha entre el

contenido en sílice de la formulación base cemento y el contenido en portlandita a edades elevadas de hidratación ( $\geq 90$  días), así como una relación logarítmica entre el contenido en portlandita y el valor de pH medido en la solución de los poros. De hecho, en los materiales de bajo pH basados en OPC la portlandita es prácticamente inexistente, estando formados fundamentalmente por geles C-S-H tipo tobermorita con inclusión de iones aluminio en su composición (formando matrices C-A-S-H), muy polimerizados y con relaciones C/S inferiores a 1.2, notablemente más bajas que las obtenidas en geles de materiales convencionales. Además, se ha comprobado la elevada estabilidad de los mismos durante edades de hidratación avanzadas (2 años).

Un aspecto destacable que ocurre en las pastas de cemento de bajo pH de ambas familias es que aunque las adiciones minerales incorporan más álcalis a las mezclas que los cementos base (CAC u OPC), sobre todo las CV, la concentración total de álcalis en la solución de los poros es similar o incluso menor en las mezclas de bajo pH que en la de referencia, lo que se ha asociado a una retención de los mismos en las matrices de hidratos formadas en cada caso.

Adicionalmente, se han valorado las propiedades mecánicas de materiales de construcción (morteros) fabricados a partir de formulaciones de bajo pH, puesto que se ha trabajado con mezclas de cementos no convencionales, de los cuales se desconocían sus parámetros de estabilidad y durabilidad. En ellos se ha comprobado que las formulaciones de bajo pH basadas en CAC, desarrolladas en este estudio, generan una estabilidad mecánica en los materiales fabricados, lográndose el control del proceso de conversión. También se ha puesto de manifiesto la distinta ganancia de resistencias mecánicas con el tiempo que tiene cada una de las familias de cementos de bajo pH desarrolladas. Mientras en los materiales de construcción convencionales las prestaciones mecánicas obtenidas tras 28 días son muy similares a las desarrolladas tras una edad más avanzada, en los materiales de bajo pH basados en OPC se deben considerar las prestaciones medidas tras 90 días debido a su ganancia en resistencias más lenta, y en los materiales de bajo pH basados en CAC el dato obtenido tras 7 días es muy representativo del valor final de las mismas. Además, en ambos tipos de familia de cementos se ha demostrado su viabilidad de empleo para diferentes usos definidos dentro de un AGP.

Por último, dado el uso que se pretende dar a estos materiales, se hizo necesario estudiar el modo de interacción de los mismos con el resto de materiales del repositorio; en particular, se ha analizado la resistencia/durabilidad de estos nuevos cementos frente al ataque de las aguas subterráneas presentes en un AGP, fabricando para ello hormigones elaborados empleando cementos de bajo pH. Esto se ha realizado mediante un ensayo de lixiviación empleando dos tipos de agua: desionizada y agua subterránea real (granítica) procedente de las instalaciones geológicas profundas de Äspö, en Suecia, para simular las condiciones de contorno propias de un AGP. Con ambos tipos de agua, los hormigones de bajo pH presentan una conductividad hidráulica dentro del rango aceptable para ser empleados en un AGP ubicado en una formación granítica ( $\leq 1 \times 10^{-10}$  m/s), siendo esta conductividad estable durante el período de tiempo analizado y dependiente del agente lixivante. Además, estos hormigones de bajo pH no generan la pluma alcalina típica de los hormigones convencionales basados en OPC que causaría la degradación de la capa de bentonita, puesto que los valores de pH medidos en sus lixiviados están muy por debajo de 11. Se debe indicar que en estos lixiviados, la evolución de la composición química está influenciada por la formulación de bajo pH empleada así como por el agente lixivante utilizado.

Los hormigones de bajo pH fabricados muestran una importante resistencia al ataque continuo de agua subterránea si bien, en todos los casos, se producen alteraciones en el seno del hormigón. Estas alteraciones, además, se producen de un modo progresivo, es decir, mediante un frente de alteración o de deterioro que avanza desde la superficie en contacto directo con la entrada de agua hacia el interior. De entre los hormigones de bajo pH analizados en este estudio, el que ha mostrado una mayor resistencia al ataque de aguas agresivas, es el basado en CAC con un 30% de HS, seguido por el basado en OPC con un 40% de HS. El hormigón de CAC con un 30% de CV se ha visto más afectado, sobre todo con el paso continuo del agua subterránea real, debido a su mayor y menos refinada porosidad, y, posiblemente, al menor contenido en silicio de sus matrices C-A-S-H.

## **ABSTRACT**

The generation of radioactive wastes is an environmental and social problem that requires reliable technologies and management systems, assuring the protection for present and future generations. Their suitable management implies the classification of the radioactive wastes in two groups, being the high level ones (HLW), with radioactive isotopes with half-lives higher than 30 years, those evaluated in the present study.

The most accepted definitive storage concept of this type of wastes is their location in underground repositories, based on the “multibarrier principle”, placing natural and artificial barriers that guarantee high transition periods between the radionuclide and the biosphere. The construction of these underground repositories will require the use of cementitious materials for different purposes. When conventional Ordinary Portland Cements (OPC) are used to produce concretes for these underground repositories, the contact with the ground waters creates a pore water leachate with a pH as high as 13.5. This alkaline plume of leaching waters might perturb one of the engineered barriers of the repositories, that one composed of bentonite. The accepted solution to maintain the bentonite stability, which is function of the pH, is to develop cementitious materials that generate pore waters with  $\text{pH} \leq 11$ , the so-called low-pH cements, because the alteration of the clay components (with the subsequent loss of its swelling ability) is significantly reduced below this pH value.

The feasibility of designing and utilizing low-pH cementitious materials in underground repositories for preventing these undesired processes has been investigated in this study, considering two types of cements. On one hand, due to the higher knowledge and use of OPC, the development of low-pH cements base on OPC with high mineral admixtures contents with high percentage of silica in their composition has been made. Moreover, as an alternative, the development of low-pH cements based on calcium aluminate cements (CAC) has been also evaluated, as they have lower pH pore solution values. In this last case, high mineral admixtures contents must be also used to avoid the well known conversion process generated in CAC materials: the hydration reaction of CAC at environmental temperatures produces hexagonal hydrated calcium aluminates  $\text{CAH}_{10}$  and  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , but the stable phases are  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (hydrogarnet) and  $\text{AH}_3$  (gibbsite), and the other phases will inevitably convert to these. This conversion process generates an

increase in the material porosity with the subsequent decrease in the mechanical strength.

Therefore, with both base cements (CAC y OPC), the use of high mineral admixtures contents is going to modify the microstructural properties of these materials, also modifying their performance, so these modifications have been evaluated.

First of all, as the pore solution pH is the parameter that classify the low-pH cementitious materials, different methods for characterizing the chemical composition of their pore solution have been taken into account, implementing a simple and routine method that allows the obtaining of low pH measurements in a fast and accurate way.

Secondly, taking into account the two cement families considered for developing low-pH cementitious materials, the raw materials were selected and several cement pastes were fabricated using different cement formulations, by mixing each base cement with different percentages of mineral admixtures in binary and ternary combinations. The mineral admixtures with high silica content used have been silica fume (SF), fly ashes (FA) and blast furnace slags (BFS). The changes in the pore fluid composition and in the solid phases at different hydration times were determined in the cement pastes, by means of different techniques, comparing the obtained results with those obtained in the conventional cement pastes.

In the mixes based on CAC, the inclusion of high contents of mineral admixtures (SF or FA), in binary and ternary mixes, promotes a slight decrease of the pore fluid pH from 30 days of hydration, even obtaining pH values lower than 11. The achievement of these acceptable pH values implies, in binary mixes, a minimum SF content of 30% and a higher FA content, that is a silica content higher than 30% in the binder (both in binary and ternary mixes). It must be said that the pore solution pH values measured are quite stable from 90 days to 2 years of hydration, although in the pastes with a lower SiO<sub>2</sub> content (<25%) and mainly in binary formulations with FA, a slight pH decrease can be observed, being this decrease associated with the lower reaction velocity of this addition compared to SF, due to its higher crystallinity, its higher particle size and its lower SiO<sub>2</sub> content.



From a microstructural point of view, in the cementitious materials based on CAC with high mineral admixtures contents the conversion process has been limited, that is the initial hexagonal hydrates,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , have not evolved to  $\text{C}_3\text{AH}_6$  and gibbsite ( $\text{AH}_3$ ). In the pastes without SF and/or FA, the main components at 30 days are hydrogarnet and gibbsite, while in the low-pH cement pastes most of the initial hexagonal hydrates have evolved to members of the grossular-hydrogrossular solid solution with Si in their composition ( $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ) or to strätlingite ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ), not to pure  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . This substitution or conversion in calcium silicoaluminate hydrates generates a higher stability and resistance of these phases compared to hydrogarnet. It is also notable that in the low-pH cement pastes with higher mineral admixture contents ( $\text{HS} \geq 30\%$ ,  $\text{FA} \geq 50\%$ ), even after 2 years of hydration the  $\text{CAH}_{10}$  is detected (but not the hydrogarnet), indicating a higher stability of the hydration products.

Furthermore, the higher the silica content in the cement formulation, the higher the strätlingite ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) formation and, generally, the higher the introduction of silica in the  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$  structure, thus the lower the conversion process. In order to detect both phenomena, a minimum  $\text{SiO}_2$  percentage of 30% is needed in the cement formulation, which implies, in binary mixes, a minimum SF content of 30% and 50% of FA. However, in the mechanical strength measurements made, a 30% of FA is enough to control the conversion process so, although FA are less efficient compared to SF, they can also control the conversion process. This is due to SF seems to favour the strätlingite formation while FA favour the formation of members of the grossular-hydrogrossular solid solution with Si in their composition. At last, the identification of the calcium carboaluminate hydrate  $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$  as a precursor of C-A-S-H phases has been postulated in the present study.

Regarding the cement mixes based on OPC with mineral admixtures, SF contents higher than 40% in binary binders, promotes a drastic decrease of the pore solution pH at 90 days of hydration, with respect to the mixes based on OPC without mineral admixtures. On the contrary, higher contents (50%) of FA and BFS, does not generate this pH decrease. In the cement pastes based on OPC, the pore solution pH value obtained at 90 days clearly depends on the silica percentage of the cement formulation: the higher this silica percentage, the lower the pH value measured. In fact, a linear relation between both parameters has been detected, even obtaining pH values lower than 11. Moreover,

from 90 days to 2 years of hydration, a very high stability in the pore solution pH values is observed.

Therefore, the development of low-pH cements based on OPC implies the use of formulations with more than 45% of silica. This can be achieved by adding 40% of silica fume in binary mixes or different combinations of this addition with FA in ternary mixes (considering the raw materials used in this study). Mixes composed of OPC+SF+BFS are less efficient in decreasing the pore fluid pH.

The pore solution pH decrease observed in the low-pH cement pastes based on OPC is mainly related to the decrease in the portlandite content produced by the pozzolanic reaction between this phase (portlandite) and the silica of the mineral admixtures. At longer curing times (>90 days) there is a close relation between the silica of the cement formulation and the portlandite content, and a logarithmic relation between the portlandite content and the pore solution pH. In fact, in the low-pH cementitious materials based on OPC the presence of portlandite is not detected and they are mainly composed of C-S-H gels tobermorite type with aluminium in their structure (forming C-A-S-H matrixes), very polymerized and with C/S ratios lower than 1.2, that are noticeably lower than those measured in the C-S-H gels of conventional cementitious materials. The higher stability of these C-S-H gels has been also confirmed during the 2 years of hydration evaluated in the present work.

There is another important aspect regarding the alkali content in the pore fluid of low-pH cement pastes based on OPC or CAC. Taking into account that the alkali contents of mineral admixtures are similar (or higher in the case of the FA) than the cement ones, it has to be emphasized that after 90 days and 2 years of hydration, there are less alkalis in the pore fluid of the low-pH cement pastes. This could be explained by considering that a binding process during hydration removes the alkalis from the pore solution of low-pH cementitious materials. This binding would be taking place inside the new hydrates formed in each case.

In addition, the mechanical properties of low-pH cementitious materials (mortars) have been evaluated, as they are non-conventional mixes and their performance, stability and durability are not known. The low-pH mortars based on CAC promote a mechanical

stability, controlling the conversion process, thus they do not show any decrease in their compressive strength during the evaluated period (3 years). Furthermore, it has been seen that the strength gain evolution of low-pH cementitious materials is different from that of conventional ones. In the CAC based low-pH materials the strength gain is negligible over 7 days of curing while those based on OPC exhibit a high increase from 28 to 90 days (while in conventional OPC materials the strength gain in this period is almost negligible). Moreover, in both low-pH cement families their viability in different uses defined in an underground repository has been proven.

At last, taking into account the long life expected in this type of repositories, parameters related to the durability of the low-pH cementitious materials must be analyzed. Therefore, this study also deals with the evaluation of the resistance of low-pH concretes to long term ground water aggression. Leaching tests have been used for analysing the modifications made in the microstructure of low-pH concretes and in their pore fluid chemical composition due to their exposure to a constant ground water flow, using two different leaching agents: deionised water and ground water from the real site of Äspö, in Sweden, in order to simulate realistic conditions. In a granitic HLW repository the hydraulic conductivity of the low-pH concretes used has to be similar to that of the surrounding rock (which is in the order of  $1 \cdot 10^{-10}$  m/s.). In the studied low-pH concretes, this parameter fulfils this requirement and it is stable along the test period, which indicates also a significant material stability, although there are slight differences depending on the leaching agent used. Besides the pH values measured in the leachates obtained in the leaching tests are never above 11 in all the cases and they are also very stable along the test period; these values confirm that the low-pH concretes designed do not produce the alkaline plume generated by the interaction of the ground waters with the conventional concretes (based on OPC without mineral admixtures) that would cause the bentonite degradation. It must be said that the chemical composition of the leachates depends on the low-pH cement formulation used as well as on the leaching agent.

The fabricated low-pH concretes show a high resistance against the water aggression but, in all the cases, some alterations are produced. These alterations are generated in a gradual way, generating a degradation front that advances from the surface in direct contact with the water inlet to the inside of the concrete. Considering the tested low-pH

concretes, the one fabricated with CAC and 30% of SF has shown the higher water aggression resistance, followed by the concrete based on OPC and 40% of SF. The concrete based on CAC and 30% of FA has been more affected by the water aggression, mainly with the real ground water from Äspö site, due to its higher and less refined porosity, and also possibly due to the lower silica content of its C-A-S-H matrixes.

## ÍNDICE

<b>I- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1- Los materiales de base cemento en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2- Estado del arte sobre formulación de cementos de bajo pH.....</b>	<b>9</b>
I.2.1- Aproximaciones al desarrollo de cementos de bajo pH basados en OPC.....	14
I.2.2- Aproximaciones al desarrollo de cementos de bajo pH basados en CAC.....	17
<b>I.3- Métodos de medida del pH y de la composición de la fase acuosa de materiales base cemento.....</b>	<b>22</b>
<b>I.4- Interacción de las aguas subterráneas presentes en un AGP con los materiales base cemento.....</b>	<b>25</b>
 <b>II- OBJETIVOS.....</b>	 <b>29</b>
 <b>III- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	 <b>32</b>
<b>III.1- Materiales.....</b>	<b>33</b>
III.1.1- Cementos y adiciones minerales.....	33
III.1.2- Áridos.....	40
III.1.3- Aditivos químicos.....	41
III.1.4- Formulación y fabricación de pastas de cemento.....	41
III.1.5- Formulación y fabricación de morteros de bajo pH.....	44
III.1.6- Formulación y fabricación de hormigones de bajo pH.....	46
<b>III.2- Metodología de ensayos.....</b>	<b>48</b>
III.2.1- Estudio de la composición de la fase acuosa de las pastas de cemento.....	48
III.2.2- Caracterización y evolución de las fases sólidas.....	54
III.2.3- Propiedades mecánicas de los morteros base cemento de bajo pH.....	56
III.2.4- Propiedades durables de los materiales base cemento de bajo pH: ensayo de resistencia al ataque de aguas subterráneas en hormigones endurecidos.....	56
 <b>IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	 <b>61</b>
<b>IV.1- Métodos evaluados para la medida del pH de la fase acuosa de los materiales base cemento de bajo pH.....</b>	<b>61</b>

IV.1.1- Influencia del preacondicionamiento de las muestras en la medida del pH obtenida mediante el método de referencia (Pore Fluid Expression).....	62
IV.1.2- Medida directa del pH con electrodo vs. medida indirecta a partir del análisis de iones hidroxilo.....	67
IV.1.3- Calibración del método 1:1 de medida de pH.....	68
<b>IV.2- Estudio de la composición de la fase acuosa de las pastas de cemento.....</b>	<b>74</b>
IV.2.1- Evolución del pH del fluido de los poros de las pastas basadas en CAC.....	74
IV.2.2- Evolución del pH del fluido de los poros de las pastas basadas en OPC.....	82
<b>IV.3- Estudio de la composición y evolución de las fases sólidas de las pastas de cemento de bajo pH.....</b>	<b>89</b>
IV.3.1- Modificaciones generadas en pastas basadas en CAC como consecuencia de la inclusión de adiciones minerales ricas en sílice. Evolución en el tiempo.....	89
IV.3.2- Modificaciones generadas en pastas basadas en OPC como consecuencia de la inclusión de adiciones minerales ricas en sílice. Evolución en el tiempo.....	132
<b>IV.4- Evaluación del comportamiento de morteros fabricados empleando formulaciones base cemento de bajo pH.....</b>	<b>160</b>
IV.4.1- Evaluación del comportamiento prestacional de morteros fabricados con cementos de bajo pH.....	160
IV.4.2- Evolución del pH del fluido de los poros en morteros fabricados con cementos de bajo pH.....	169
<b>IV.5- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH.....</b>	<b>173</b>
IV.5.1- Consideraciones de sostenibilidad asociadas al empleo de materiales base cemento de bajo pH en el sector de la construcción.....	173
IV.5.2- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH empleando CAC como cemento base.....	177
IV.5.3- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH empleando OPC como cemento base.....	185
IV.5.4- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH: fenómeno de retención de álcalis.....	191
<b>IV.6- Estabilidad de los materiales de bajo pH frente al ataque de aguas agresivas.....</b>	<b>197</b>
IV.6.1- Evolución de la composición química de los lixiviados procedentes de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas y de su	

conductividad hidráulica.....	198
IV.6.2- Modificaciones generadas en las fases sólidas de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas.....	215
IV.6.3- Consideraciones relativas a la resistencia de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas.....	257
<b>V- CONCLUSIONES.....</b>	<b>260</b>
<b>VI- GLOSARIO.....</b>	<b>266</b>
<b>VII- BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>269</b>
<b>VIII- PUBLICACIONES.....</b>	<b>287</b>

## **I- INTRODUCCIÓN**

Desde mediados del siglo XX, la generación de energía nuclear, la utilización de materiales radiactivos en medicina y a nivel industrial, así como la producción de armas nucleares, han provocado la formación de importantes cantidades de residuos radioactivos con diferentes niveles de radioactividad, muchos de los cuales presentan períodos de semidesintegración muy superiores a la vida útil de las tecnologías nucleares y/o de radiación que los generan. Por lo tanto, la generación de residuos radiactivos constituye un problema de seguridad ambiental y social, y se requiere de tecnologías y sistemas de gestión de los mismos que sean fiables y que garanticen la seguridad tanto para las generaciones presentes como para las futuras.

Para una adecuada gestión, los residuos radiactivos se han clasificado en dos grandes grupos atendiendo a sus períodos de semidesintegración [1]:

- Residuos de Baja y Media Actividad: son materiales contaminados que contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración iguales o inferiores a 30 años, siendo de este tipo la mayor parte de los residuos radioactivos generados en España [2]. Pueden ser herramientas, ropa de trabajo, instrumental médico y otros materiales utilizados en algunas industrias, hospitales, laboratorios de investigación y centrales nucleares. Dentro del grupo de residuos de baja y media actividad se incluyen los residuos radiactivos de muy baja actividad que, por su bajo contenido radiactivo, precisan de menores requisitos para su gestión. La mayor parte de estos residuos tiene su origen en el desmantelamiento de las centrales nucleares, y representan un volumen muy importante dentro del conjunto de residuos de baja y media actividad.
- Residuos de Alta Actividad: contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años. Estos, además, suelen ser emisores de calor y pueden ser radiactivos durante miles o decenas de miles de años. En España, estos residuos están constituidos fundamentalmente por el combustible gastado de las centrales nucleares, existiendo una pequeña cantidad de materiales procedentes del reproceso (vidrios, residuos tecnológicos, etc.).



Obviamente, la gestión de cada tipo de residuo requiere soluciones tecnológicas distintas. Mientras que en los de media y baja actividad debe asegurarse su aislamiento y confinamiento durante unos 300 años (10 veces su período de semidesintegración), en los de alta actividad este período se eleva a decenas o centenas de miles de años. Para los de baja y media actividad existen ya soluciones industriales probadas; en España, se gestionan en la instalación de almacenamiento de El Cabril (Córdoba), diseñada y construida por ENRESA, la cual está operativa desde 1992. En esta instalación el hormigón tiene una doble función: actúa como confinante de los residuos y como aislante respecto al medio ambiente.

El año 2008 fue la fecha fijada por la Comisión Europea para que cada uno de los miembros de la Unión tomara una decisión sobre la gestión de los residuos de alta actividad. En España se generan unas 220 toneladas de este tipo de residuos al año. En la actualidad, los residuos de alta actividad se están almacenando en las piscinas de las centrales, con la excepción de la central de Trillo (Guadalajara), cuyos propietarios construyeron un cementerio en superficie para poder seguir funcionando. Estos residuos permanecerán allí hasta que se lleve a cabo la construcción de “El Almacén Temporal Centralizado”, que se trata de una instalación diseñada para guardar en un único lugar el combustible gastado de las centrales nucleares y los residuos de alta actividad que se producen en España (total material a almacenar:  $12.816 \text{ m}^3$ ) [2]. Este emplazamiento se dispondrá en superficie y almacenará en seco, durante 60 años, estos materiales mediante un sistema de espacios modulares. Por tanto, aquí se centralizarán los procesos necesarios para la gestión temporal de todos los residuos radiactivos de alta actividad. Recientemente, a finales de diciembre de 2011, se decidió la construcción de este almacén temporal en la localidad conquense de Villar de Cañas.

Sin embargo, como bien dice su nombre, “El Almacén Temporal Centralizado” es una solución temporal y, por tanto, se tendrá que llevar a cabo la construcción de un almacén permanente. Eso sí, dado el riesgo que suponen los residuos de alta actividad, es imprescindible gestionar adecuadamente los mismos analizando todos los posibles factores de interacción residuo/entorno implicados.

### **I.1- Los materiales de base cemento en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad.**

En el caso de un almacenamiento definitivo o permanente, la opción más aceptada internacionalmente es el almacén geológico profundo (AGP) y, en la actualidad, alrededor de 30 naciones con plantas nucleares se encuentran en distintas etapas de desarrollo del mismo: analizando las facilidades y/o seleccionando el sitio de emplazamiento, caracterizando o diseñando programas de actuación, y/o expeditando las licencias para la construcción de los mismos [3], siendo el proyecto más avanzado el AGP que se está construyendo en Olkiluloto, Finlandia.

El AGP se fundamenta en la capacidad de aislamiento y confinamiento de las formaciones geológicas, siempre y cuando reúnan unas determinadas características de estabilidad, potencia (espesor), ausencia de vías preferentes de migración de fluidos y capacidad de retención de los isótopos. En la actualidad se contempla un AGP a más de 300 metros de profundidad [4]. Otras opciones contempladas en su momento fueron el envío al espacio de los residuos, el confinamiento de éstos en fosas oceánicas próximas a zonas de subducción de la corteza marina, su colocación en los casquetes polares o su inyección en sondeos muy profundos, todas desestimadas, ya sea por motivos de seguridad, viabilidad y/o económicos.

Aunque casi cada país está evaluando un concepto de AGP diferenciado, en general, todos ellos presentan muchas similitudes y se puede decir que un AGP se basa en el denominado principio “Multibarrera”, que consiste en interponer una serie de barreras consecutivas, artificiales y naturales, que aseguren elevados tiempos de tránsito entre cualquier radionucleido y la biosfera, de tal modo que su actividad haya decaído lo suficiente como para, ni modificar los rangos del fondo radiactivo natural ni los rangos aceptados de dosis a las personas [1]. Lógicamente, las barreras naturales hacen referencia a la geosfera (formaciones geológicas donde se ubica el repositorio, y las aguas y gases que contienen) y la biosfera (conjunto de ecosistemas que recibirían el impacto del repositorio). Por otro lado, los componentes de las barreras artificiales o de ingeniería serán [1, 4]:

- 1) La propia forma química del residuo.
- 2) Las cápsulas metálicas de almacenamiento en las que va depositado el residuo que, dependiendo de los distintos conceptos de AGP evaluados en cada país, deben presentar tiempos de confinamiento de entre 1000 y un millón de años [5, 6].
- 3) Los materiales de relleno y sellado.

Las funciones principales de todas estas barreras son aislar el repositorio del agua procedente de la formación geológica, suministrar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos o disruptivos y retardar al máximo la salida de los radionucleidos almacenados. La figura I-1 ilustra un esquema de los componentes de un AGP, mostrando uno de los conceptos de AGP horizontal.

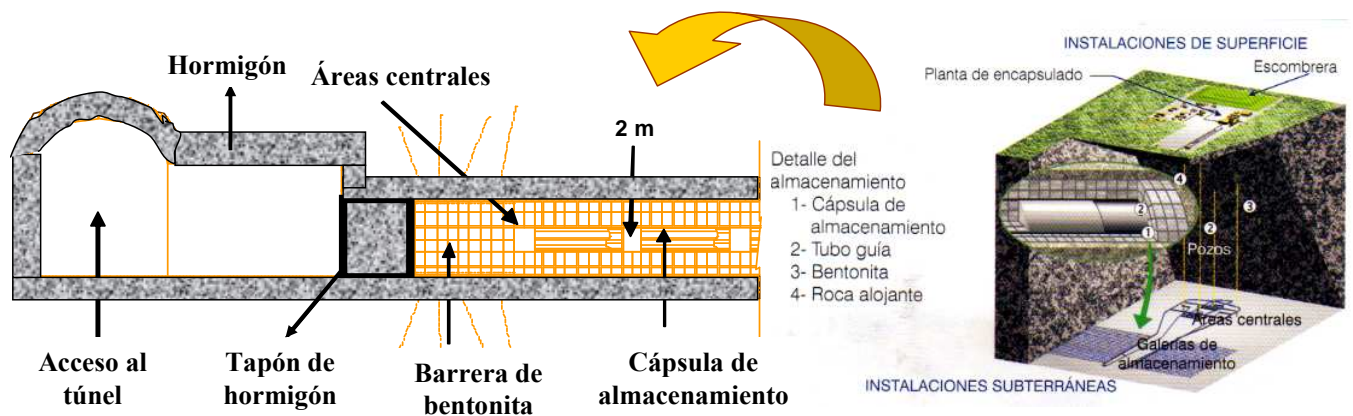


Figura I-1. Esquema de un AGP. (Adaptado de [1, 4]) Localización de materiales base cemento en el mismo.

La barrera arcillosa de ingeniería que se aprecia en la figura I-1 (barrera de bentonita), a parte de las cualidades genéricas de las arcillas, debe presentar una serie de cualidades específicas como son una elevada plasticidad y capacidad de hinchamiento durante su hidratación, que asegure un sellado perfecto entre los residuos, debidamente acondicionados, y la roca que los aloja. Las arcillas constituidas por montmorillonita, denominadas bentonitas, presentan estas propiedades. Además, aportan excelentes cualidades para la adsorción (capacidad de intercambio catiónico) debido a su cristaloquímica y a su alta superficie específica, muy por encima del resto de los silicatos laminares. Es por esto que su comportamiento a largo plazo (longevidad) y el mantenimiento de sus propiedades es y ha sido un reto para la demostración de las

posibilidades reales de funcionamiento del AGP, tanto en rocas cristalinas como arcillosas [4].

El concepto de AGP implica también la introducción de importantes volúmenes de materiales base cemento, que además de otras funciones, formarían parte de las barreras de ingeniería. De hecho, en el concepto de AGP horizontal, las galerías de almacenamiento estarían selladas mediante un tapón de hormigón (ver figura I-1). También habría que recurrir al empleo de hormigón en el sellado de fisuras en la roca granítica o en el empleo de bóvedas de sostenimiento en el caso de terrenos arcillosos, así como en las estructuras superficiales y de acceso [7-10]. Algunos de estos usos serán temporales y, por tanto, el material será removido antes de la clausura del repositorio, pero una cantidad importante de hormigón permanecerá en él durante toda la vida útil del AGP. En el caso particular del concepto español de AGP propuesto en su momento por Enresa (la agencia estatal que se encarga de la gestión de este tipo de residuos), se estimó la necesidad de emplear un total de 266.000 m<sup>3</sup> de hormigón en el caso de que el AGP se ubicara en una formación arcillosa, y 40.000 m<sup>3</sup> si se emplazara en una formación granítica [11]. Para otros conceptos de AGP ya en fase de construcción, como el finlandés, o con un desarrollo muy avanzado, como el sueco, la cantidad de hormigón a emplear se ha estimado en 10.000 toneladas métricas [12].

Observando la figura I-1, se aprecia que en un AGP habrá gran cantidad de materiales base cemento, fundamentalmente hormigón, en contacto con la barrera de bentonita. Además, estos materiales base cemento estarán también en contacto con el agua subterránea presente en la formación geológica y, si se emplea hormigón convencional, la interacción de este con el agua provocará la generación de una pluma alcalina, con un pH por encima de 13 que puede alterar la capa de bentonita [13-17]. Se debe tener en cuenta, por tanto, que para mantener la estabilidad de esta arcilla, que es función del pH del medio [18], es necesario desarrollar materiales base cemento cuyo pH esté por debajo de 11, de tal modo que la velocidad de alteración de la bentonita sea extremadamente lenta [17], aunque *Savage* y *Benbow* bajan este valor hasta pH=10 [19], si bien 11 es el valor de pH internacionalmente más aceptado. A valores de pH superiores, tal y como han demostrado varios autores [17, 20-22], parte de la esmectita (principal componente de la bentonita) se transforma en illita, se produce una precipitación de silicatos cálcicos hidratados y una disolución de feldespatos potásicos

y cuarzo. Todos estos cambios mineralógicos pueden tener una gran influencia en las propiedades de la barrera de ingeniería, reduciendo su capacidad de absorber agua, etc.

Por ello, el empleo de hormigones convencionales, basados en la utilización de cemento Portland tradicional (OPC), está restringido en un AGP. Por tanto, se deben buscar alternativas en la formulación de los cementos que lleven a controlar el pH en la interfase bentonita/hormigón, manteniendo su estabilidad en contacto con escenarios propios de un AGP, como puede ser el contacto con aguas subterráneas. Esta alternativa es conocida como materiales base cemento de bajo pH que presenten un pH en el fluido de sus poros inferior a 11, lo que lógicamente implica el desarrollo de “cementos de bajo pH”, cuyas primeras investigaciones se llevaron a cabo en Canadá y Japón a finales del siglo pasado [23, 24].

## **1.2- Estado del arte sobre formulación de cementos de bajo pH.**

Entre los materiales base cemento, destaca por su versatilidad y su amplio empleo el hormigón. Además, el hormigón es el material más empleado en la construcción y se utiliza en una gran variedad de aplicaciones y en condiciones ambientales diversas. El hormigón tradicional es un material estructural de naturaleza cuasi frágil, que se forma mezclando áridos gruesos y finos, de tamaño máximo limitado, que cumplen ciertas condiciones en cuanto a sus características mecánicas, químicas y granulométricas, unidos por una pasta aglomerante formada por un conglomerante (cemento) y agua. En el momento de su amasado pueden añadirse unos aditivos o unas adiciones que mejoran o modifican alguna propiedad determinada [25]. Se trata, por tanto, de un material formado por tres componentes fundamentales: cemento, áridos y agua (cuando sólo se emplea árido fino, con un tamaño de partícula menor a los 4mm, el material resultante se conoce como mortero). Cuando estos tres materiales se ponen en contacto, el agua interacciona con las partículas anhidras del cemento produciendo fases sólidas hidratadas formando, junto con los áridos, un material compuesto de partículas de árido dispersas en una matriz de pasta de cemento endurecida.

En un primer momento, cuando los materiales constituyentes del hormigón se ponen en contacto, este adquiere un carácter más o menos fluido, lo que permite su colocación o puesta en obra, si bien la fluidez del mismo dependerá de muchos factores como la

relación agua/cemento (a/c) empleada, la adición de aditivos químicos que favorezcan su fluidez, etc. A este estado del hormigón se le conoce como “estado fresco”. Una vez que la hidratación del cemento empieza a tener lugar, el material va poco a poco endureciendo, pasando el hormigón a estar en un “estado endurecido”.

De entre todos los tipos de cemento, el cemento Portland convencional (OPC) es el más empleado. Este cemento está formado principalmente por partículas de silicatos cálcicos ( $C_3S$  y  $C_2S$ ) y de aluminatos cálcicos ( $C_3A$  y  $C_4AF$ ). Al ponerlo en contacto con agua, la hidratación del cemento provoca la formación de un material con estructura propia, rígido y poroso, constituido principalmente por silicatos cálcicos hidratados con estructura tipo gel (geles C-S-H, que representan entre un 50-60% del volumen total de sólidos), cristales de hidróxido cálcico,  $Ca(OH)_2$ , conocidos como portlandita (CH, que constituye el 20-25% de la pasta de cemento hidratada) y, en menor medida, por aluminatos cálcicos hidratados (monosulfoaluminato, AFm, y trisulfoaluminato o etringita, AFt), que pueden llegar a suponer entre un 15-20% del volumen de sólidos de la pasta de cemento [26]. Estos hidratos van a contener agua en su estructura, pero también va a existir agua libre en la red de poros de la pasta de cemento y/o del hormigón, puesto que la pasta de cemento hidratada contendrá varios tipos de poros, que juegan un papel muy importante en las propiedades del hormigón. Por lo tanto, tal y como muestra la figura I-2, el hormigón endurecido es un material poroso que va a contener una solución líquida cuyo origen está en el exceso de agua empleado durante el proceso de amasado del material para conseguir una consistencia adecuada [27]. Las fases sólidas comentadas en este párrafo, y las demás que aparecen a lo largo del documento, se han definido siguiendo la nomenclatura propia empleada para materiales base cemento, la cual está descrita en el glosario de este documento.

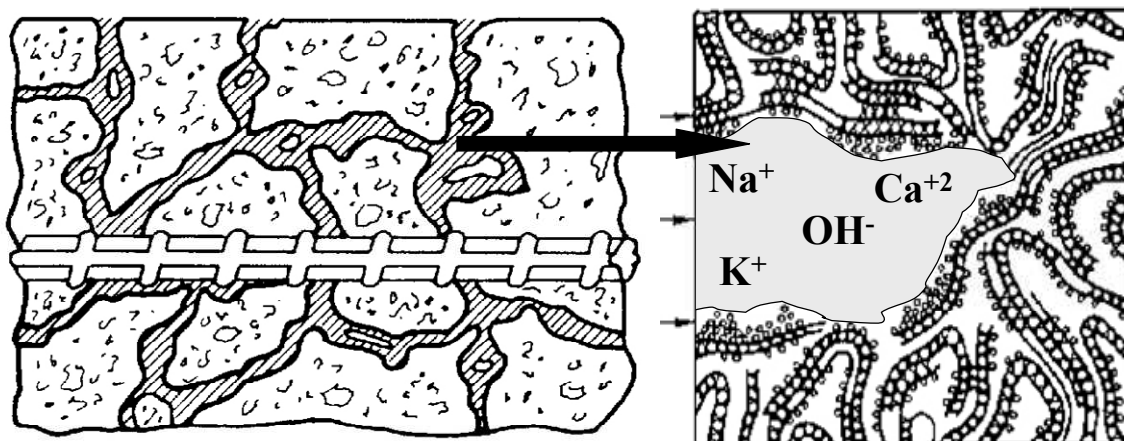


Figura I-2. Esquema de la estructura porosa del hormigón y de la composición química de la solución presente en los poros. (Adaptado de [28, 29]).

Durante la hidratación del cemento Portland se liberan cantidades sustanciales de álcalis (sodio y potasio) en la solución de los poros, donde se mantienen disueltos. Tras el endurecimiento del material, los poros están parcialmente saturados con agua compuesta principalmente por álcalis ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , que definen la característica alcalinidad de los materiales base cemento convencionales [30]. En este ambiente tan alcalino (elevado contenido en  $\text{OH}^-$ ), el contenido en  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  es significativamente elevado con respecto al de  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que se asume que la solución de los poros está siempre saturada con respecto al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esta sobresaturación genera la precipitación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en forma cristalina (fase denominada portlandita, CH) dentro de los poros del cemento, constituyéndose una importante reserva alcalina que mantiene el pH de la solución de los poros en valores superiores a 12.6. Valores de pH entre 12.6 y 14 han sido medidos en la solución de los poros de materiales base cemento OPC convencionales, e incluso en materiales base cemento basados en OPC con adiciones minerales (en porcentajes de reemplazo de cemento por adición inferiores al 30%), si bien el nivel de pH varía en función del tipo y dosificación de cemento empleada en la fabricación del material, generalmente hormigón [14, 17, 30-35].

Durante la degradación de un hormigón basado en OPC por interacción con las aguas subterráneas (por fenómenos de lixiviación y percolación), el pH del agua de los poros puede alcanzar valores superiores a 13 debido a la solubilización de hidróxidos de sodio y potasio. Una vez que éstos hidróxidos alcalinos son eliminados por lixiviación, el pH está controlado por la disolución de una de las principales fases de la pasta de un OPC,

la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), que mientras existe en forma de precipitado, mantiene valores de pH alrededor de 12.6, pudiéndose producir también la disolución de los geles C-S-H con mayores relaciones Ca/Si. Una vez disuelta la portlandita, entre 12.6 y 10, el pH está controlado por la disolución de los silicatos cálcicos hidratados, también denominados geles C-S-H y, finalmente, por debajo de este valor se disuelven los hidratos de aluminio y hierro. La imagen de la figura I-3 ejemplifica los diferentes procesos de disolución de fases que sufre la pasta de cemento de un hormigón convencional al ser atacado por aguas subterráneas [14, 17, 30-35].

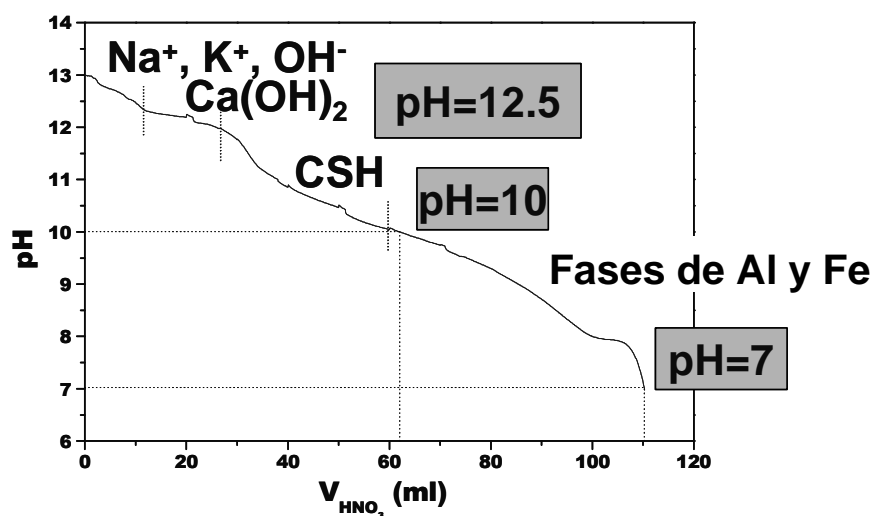


Figura I-3. Esquematización de la disolución de las distintas fases sólidas de un material base cemento OPC a medida que disminuye el pH del fluido de sus poros. Curva obtenida en una pasta de OPC mediante neutralización en medio con ácido nítrico [35]

Por tanto, la solución del fluido de los poros originada en los materiales basados en cemento Portland tiene una elevada alcalinidad y es capaz de reaccionar y modificar la barrera de bentonita de un AGP. Estos fluidos formados al inicio de la hidratación del cemento, tienen iones alcalinos que serán transportados por difusión y posiblemente por advección, dada la elevada capacidad de succión que tiene la bentonita si este material es colocado en condiciones no saturadas o de semisaturación. En un período de tiempo relativamente corto, gobernado por la disolución de los hidróxidos alcalinos, la alteración de la bentonita se caracteriza por la disolución de la montmorillonita y la formación de zeolitas de sodio y potasio (como analcima, phillipsita) [22, 36, 37]. En el segundo estadio, gobernado por la disolución de la portlandita, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  predominan en la solución de los poros. En este caso, las zeolitas son presumiblemente



reemplazadas por fases cementíceas como los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) en la región de alteración de la bentonita.

Para evitar estas alteraciones de la bentonita, la obtención de valores de pH inferiores a 11 en la solución de los poros a partir de un hormigón convencional, implica el uso de cementos OPC con bajo contenido en álcalis y la reducción del contenido en portlandita (principal fuente de  $\text{OH}^-$ ), o el empleo de cementos alternativos al OPC.

Para el diseño de cementos de bajo pH, empleando cementos base alternativos al OPC, se han propuesto diferentes vías, como el empleo de cementos de sulfoaluminatos cálcicos (CSA), cementos fosfocálcicos o cementos fosfato-magnésicos. Los CSA difieren del OPC en que contienen cantidades significativas de sulfatos. El clínker de CSA se compone principalmente de yeelimita ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ), belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) y un ferrito rico en aluminio [38]. Durante la hidratación de pastas de cemento CSA, primeramente se forma un esqueleto de etringita, que posteriormente se va rellenando de más etringita, monosulfoaluminato cálcico hidratado, C-S-H, y geles de aluminio y hierro [39, 40], presentando un rango variable de valores de pH en la solución de los poros, entre 8.5 y 13 [41-43]. Los cementos fosfocálcicos pueden resultar atractivos puesto que presentan como principal producto de hidratación la hidroxiapatita, que es termodinámicamente estable, tiene una muy baja solubilidad en medios neutros o básicos y promueve valores de pH en el fluido de los poros entre 7 y 9, si bien son pocas las utilizaciones que se han hecho de los mismos empleando prácticas ingenieriles contemporáneas [44-50]. Por último, los cementos fosfato-magnésicos están basados en una reacción ácido base entre magnesita quemada muerta y sal de fosfato [48, 49, 51-53] y la solución de sus poros presenta valores de pH entre 7 y 8 [54].

Pero, en principio, la opción de aplicación más inmediata, dado el mayor conocimiento y utilización de los cementos tipo Portland (OPC), parece ser el desarrollo de cementos de bajo pH a partir del empleo de OPC con elevados contenidos de adiciones minerales ricas en sílice y, por tanto, es una de las opciones consideradas en esta memoria de tesis. Además, en este trabajo de investigación, como alternativa a estos cementos de bajo pH basados en OPC, también se plantea la utilización de materiales base cemento basados en cemento de aluminato de calcio (CAC), puesto que parecen presentar menores

valores de pH en el fluido de sus poros que los OPC, como se comentará en el apartado I.2.2.

La búsqueda de un pH inferior a 11 en el pH de la solución de los poros de materiales base cemento no ha sido hasta ahora un parámetro considerado en las distintas investigaciones llevadas a cabo, sin embargo, de los estudios publicados con otros objetivos sí se pueden deducir una serie de premisas a considerar a la hora de desarrollar materiales de base cemento de bajo pH. A continuación se describen estas aproximaciones con ambos tipos de cemento, OPC y CAC.

### **I.2.1- Aproximaciones al desarrollo de cementos de bajo pH basados en OPC.**

El OPC se obtiene por molienda conjunta del *clínker*, de un regulador de fraguado (generalmente el sulfato cálcico dihidrato o yeso) y adiciones. El *clínker*, componente fundamental del cemento Portland, está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminatos de calcio, que se obtiene por cocción hasta sinterización de una mezcla homogénea y debidamente dosificada de calizas y arcillas denominada crudo, en un horno hasta temperaturas de 1450-1500°C [26]. En el proceso de fabricación del *clínker*, las calizas aportan principalmente el óxido de calcio (CaO) y las arcillas, los óxidos de silicio (SiO<sub>2</sub>), de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Como se ha comentado previamente, la obtención de valores de pH inferiores a 11 en la solución de los poros a partir de un hormigón basado en OPC, implica la reducción del contenido en portlandita (principal fuente de OH<sup>-</sup>). Diversos autores han detectado que para reducir el contenido de portlandita, se deben añadir al cemento OPC adiciones minerales con un elevado contenido en sílice [24, 55-57]. Entre las adiciones minerales con elevado contenido en SiO<sub>2</sub> se encuentran puzolanas naturales, el humo de sílice (HS) y la microsílice, las cenizas volantes (CV), el metacaolín, o las escorias de horno alto (ESC). Al añadirlas, reemplazando parte del OPC, no sólo se disminuye el nivel de CaO de la mezcla anhidra y por tanto se limita el contenido en portlandita que se formaría, sino que se produce una reacción puzolánica entre la sílice amorfa de estas adiciones y la portlandita del cemento hidratado, que va consumiendo el Ca(OH)<sub>2</sub> producido [55]. *Greenberg* [58] propuso un mecanismo para la reacción puzolánica según el cual el Ca(OH)<sub>2</sub> es quimisorbido en la superficie de los grupos silicatados, y la

sílice se disuelve por el elevado pH de la solución de los poros. Esta sílice disuelta reacciona con el  $\text{Ca(OH)}_2$  para formar una capa hidratada en la superficie de las partículas de sílice.

Como muestra, *Durning y Hicks* [56] publicaron que en una mezcla con un 30% de HS, la portlandita desaparecía por completo, mientras que *Hong y Glasser* [59] disminuían la cantidad de HS necesaria al 15–20%; *Torii y Kawamura* [57] demostraron que la cantidad de esta fase mineral también disminuía al emplear cenizas volantes, aunque en menor grado que con el humo de sílice (mientras que el porcentaje de  $\text{Ca(OH)}_2$  en una mezcla con un 30% de HS era del 0.8%, con el mismo contenido de CV el porcentaje de  $\text{Ca(OH)}_2$  era del 2.5%, siendo 4.1 el porcentaje de CH en el cemento sin adición mineral). La obtención de materiales base cemento de bajo pH puede estar basada en el desarrollo de mezclas binarias (OPC más una adición mineral) o de mezclas ternarias (OPC más dos adiciones minerales).

La inserción de elevados contenidos de sílice en la formulación base cemento supone una relación  $\text{CaO/SiO}_2$  (relación C/S) menor en el gel C-S-H de cemento hidratado, por lo que los silicatos cálcicos formados diferirán de los presentes en una pasta de OPC puro. *Stronach y Glasser* [60] postularon en 1997 que para obtener un pH cercano a 11, la relación C/S de la formulación base cemento debe ser inferior a 1.1. Por lo tanto, parece evidente que la microestructura de estas formulaciones de bajo pH va a ser diferente a la típica de una pasta de cemento Portland convencional. Por ello, las modificaciones promovidas por la introducción de las adiciones minerales tanto en las fases sólidas formadas como en la composición del fluido de los poros, deben ser estudiadas en profundidad. Lógicamente, estas modificaciones llevarán asociados cambios en el comportamiento prestacional de estos materiales de bajo pH respecto al comportamiento de hormigones convencionales.

Cabe mencionar que en los repositorios de residuos radiactivos de baja y media actividad, muchos de los materiales base cemento empleados son mezclas de cemento OPC con adiciones minerales. Sin embargo, en este caso los porcentajes de adición mineral empleados son relativamente bajos, inferiores al 20-30%. Además, el empleo de adiciones minerales en materiales OPC convencionales ha estado enfocado a la obtención de ciertas propiedades tecnológicas, minimizando el estudio de la implicación

del uso de contenidos muy elevados de estas adiciones en el valor y composición química del fluido de los poros.

Entre las adiciones minerales con elevado contenido en sílice que se pueden emplear para la obtención de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC, en este estudio se han seleccionado tres: humo de sílice (HS), cenizas volantes (CV) y escorias de horno alto (ESC). El humo de sílice es un subproducto de la obtención del silicio y del ferrosilicio. Se reduce en horno eléctrico cuarzo muy puro y carbón, recogiendo el humo generado, mediante filtro electrostático, partículas de muy pequeño diámetro formadas, principalmente, por sílice muy reactiva. El HS es un polvo extremadamente fino formado por partículas esféricas vítreas, con una elevada superficie específica, alrededor de 100 veces más pequeñas que un grano promedio de cemento y está disponible como polvo densificado o en forma de material acuoso. Su composición química se basa fundamentalmente en  $\text{SiO}_2$  (> 90%) y presenta unas características puzolánicas muy elevadas. Las cenizas volantes se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos generados en los hornos alimentados con carbón pulverizado para la generación de energía y, según la Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 [61], las CV obtenidas por otros métodos no deberán emplearse en los cementos. Se definen como un polvo fino de partículas, principalmente de forma esférica y no cristalina, y poseen propiedades puzolánicas. Su composición química se basa principalmente en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Según su composición química pueden clasificarse en silicoaluminosas con bajo contenido en  $\text{CaO}$  (<10 %) (Clase F según ASTM C 618 [62]) y silicocalcáreas con alto contenido en  $\text{CaO}$  (>10 %) (Clase C). Tienen también cantidades variables de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y otros óxidos. Las cenizas silicoaluminosas también contienen fases cristalinas inactivas como el cuarzo o la mullita. Las características de las CV pueden variar significativamente según la fuente de carbón mineral que se quema. Por último, las escorias granuladas de horno alto son granulados que se obtienen por templado o por enfriamiento brusco, con agua o con aire, de la ganga fundida procedente de procesos siderúrgicos; deben poseer carácter básico e hidraulicidad latente o potencial (es decir, que finamente molidas y amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer, pero esta capacidad hidráulica está muy atenuada y se manifiesta con lentitud, y es dependiente del pH del medio), así como un contenido mínimo de fase vítrea. Su composición química es variable, aunque están formadas principalmente por  $\text{CaO}$  (30-

50%),  $\text{SiO}_2$  (27-40%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-33%) y  $\text{MgO}$  (1-21%), con cantidades variables de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y otros compuestos minoritarios [61, 63-65].

En general, estas adiciones minerales han sido y son empleadas para mejorar las propiedades del hormigón tanto en su estado fresco como endurecido. Son principalmente utilizadas para mejorar la trabajabilidad, la durabilidad y la resistencia, si bien en menores porcentajes de adición de los que se emplearán en el presente estudio [63]. Además, se ha determinado que estas adiciones, siempre hablando de porcentajes de uso inferiores a los que se mostrarán en esta memoria de tesis, limitan la exudación del hormigón [66] y refinan su porosidad [67, 68], lo que se traduce en una reducción de la permeabilidad y la difusividad del material [69, 70] limitando, por tanto, la entrada de agresivos. Por otro lado, se sabe que a medida que se aumenta el contenido en sílice de la formulación base cemento, va a disminuir el pH de la solución de los poros, siendo este efecto más relevante a edades de curado superiores a 90 días, dado que a edades iniciales el pH de la solución de los poros de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC, puede ser incluso superior al obtenido en un material convencional base OPC [71]. Se ha postulado que la obtención de valores de pH inferiores a 12.5 tras 90 días de curado, implica un contenido de sílice en la formulación base cemento superior al 45% [24, 55-57].

Sin embargo, son muy escasos los estudios referentes a materiales base cemento de bajo pH y, por tanto, se necesita conocer en profundidad las modificaciones microestructurales, tanto en las fases hidratadas formadas como en la composición de la solución de los poros, que produce la inclusión de elevados porcentajes de adiciones minerales en el OPC.

### **I.2.2- Aproximaciones al desarrollo de cementos de bajo pH basados en CAC.**

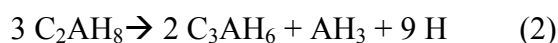
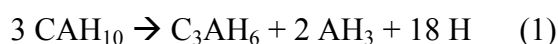
Los cementos de aluminato de calcio (CAC) representan una alternativa interesante al OPC en el desarrollo de materiales base cemento de bajo pH, puesto que muestran valores de pH en el fluido de sus poros entre 11.4 y 12.5, es decir, inferiores a los presentados por los materiales OPC convencionales [72]. La principal diferencia entre un CAC y un OPC radica en la naturaleza de la fase activa que permite el fraguado y el endurecimiento del material en cada caso. Los anhidros del OPC se han comentado

anteriormente y, en el caso del CAC, el monocalcioaluminato (CA) es la principal fase anhidra que al reaccionar con el agua provoca la formación de aluminatos cálcicos hidratados, si bien también presenta otras fases anhidras como  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$  y  $C_4AF$  [73].

El cemento de aluminato de calcio se obtiene mezclando, en proporciones adecuadas, materiales aluminosos y calcáreos, fundamentalmente bauxita y piedra caliza, a unos  $1450^{\circ}C$ . La característica común de estos cementos es que las fases reactivas y los hidratos formados durante el proceso de hidratación del cemento, son aluminatos cálcicos [74].

La primera vez que un tipo de cemento de aluminato de calcio salió al mercado, fue en 1918, en Francia, bajo el nombre de *Ciment Fondu Lafarge* (CFL). Sin embargo, los primeros usos de este cemento tuvieron lugar durante la primera Guerra Mundial. Debido a que presenta un rápido desarrollo de resistencias mecánicas, este tipo de cemento ha sido muy empleado en estructuras de ingeniería; además, también posee una excelente resistencia frente a ataques químicos y es sobradamente conocida su capacidad de resistencia en ambientes agresivos, como pueden ser ambientes ácidos o ataques bacteriológicos [75].

Sin embargo, en los hormigones fabricados empleando cemento de aluminato de calcio, se han detectado dos problemas. Por un lado, la existencia de una rápida evolución del calor de hidratación que genera mayores subidas de temperatura [76, 77]. Por otro lado, durante la maduración del cemento hidratado, tiene lugar un proceso de conversión en el cual, los productos cristalinos formados inicialmente, las voluminosas fases hidratadas hexagonales metaestables  $CaAl_2O_4 \cdot H_2O$  ( $CAH_{10}$ ) y  $Ca_2Al_2O_3 \cdot H_2O$  ( $C_2AH_8$ ), son sustituidas por hidratos estables de mayor densidad, tanto la fase cúbica  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  ( $C_3AH_6$ ), denominada hidrogranate, hidrogrossular o katoita, como el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ , conocido como gibbsita ( $AH_3$ ), produciéndose una liberación de agua [78-82]. Las reacciones de conversión de hidratos hexagonales pueden representarse esquemáticamente del siguiente modo:



Siendo  $CAH_{10}$ :  $CaAl_2O_4H_{20}$ ,  $C_2AH_8$ :  $Ca_2Al_2O_3H_{16}$ ,  $C_3AH_6$ :  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ,  $AH_3$ :  $Al(OH)_3$ , y  $H$ :  $H_2O$ .

Este proceso de conversión se ve favorecido en ambientes cálidos y húmedos, y genera un aumento de la porosidad con la consecuente disminución de resistencia mecánica. Este aumento de la porosidad viene determinado por las diferencias existentes entre las densidades de los diferentes hidratos. La tabla I-1 presenta los valores de densidad de cada uno de los hidratos.

Tabla I-1. Densidades y sistema cristalino de los principales hidratos del CAC [26, 83].

	$CAH_{10}$	$C_2AH_8$	$C_3AH_6$	$AH_3$	$C_2ASH_8$
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal	Hexagonal	Cúbico	Monoclínico	Hexagonal
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1720	1950	2520	2400	1936

Una vía interesante para reducir la conversión de los hidratos hexagonales,  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$ , e impedir la disminución de resistencias mecánicas, es reemplazar parte del CAC por adiciones minerales como escorias de alto horno o puzolanas como microsilíce o humo de sílice, o metacaolín [84-88]. *Majumdar et al.* [84] mostraron que en un hormigón con idénticas cantidades de CAC y ESC, curado a 20°C y 38°C, la resistencia mecánica a compresión aumentaba continuamente durante un período de un año, a diferencia de lo que ocurría en las muestras control que no tenían ESC en su formulación. De hecho, en los hormigones basados en CAC sin adición, se producían disminuciones en la resistencia mecánica asociadas al proceso de conversión. La figura I-4, tomada de *Majumdar et al.* (1990) [85], muestra la pérdida de resistencia mecánica con la edad de un hormigón de CAC y el aumento paulatino en un hormigón de CAC con escorias. Estos hormigones han mostrado también buena resistencia química y una disminución del aumento de temperatura durante la hidratación del cemento [89].

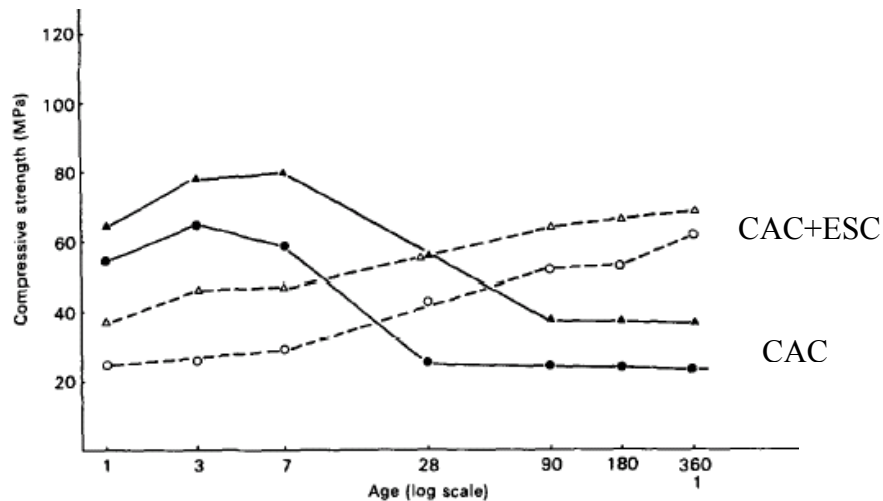


Figura I-4. Evolución de la resistencia a compresión de un hormigón de CAC y un hormigón de CAC con escorias. Tomada de [85].

Según algunos autores, la reacción que evita la conversión de hidratos puede producirse del siguiente modo [84-86, 89]: el contenido en sílice de las adiciones minerales reaccionaría con el calcio y el aluminato presentes, inhibiendo de este modo, inicialmente, la formación de  $C_2AH_8$  y, posteriormente, la conversión en  $C_3AH_6$ , formándose, en lugar de esta fase cúbica, hidratos hexagonales denominados strätlingita o gehlenita, de fórmula  $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$  o  $C_2ASH_8$  (una fase muy relacionada con el  $C_2AH_8$ ), con una densidad muy similar a la de los hidratos  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$  (ver tabla I-1). *Majumdar et al.* [85] consideran que la formación de este hidrato hexagonal ( $C_2ASH_8$ ) en hormigones de CAC con escorias, es dependiente de la capacidad de liberar sílice que tenga dicha escoria.

Si bien los estudios de estabilización del CAC con adiciones minerales no son especialmente numerosos, esta fase hexagonal ( $C_2ASH_8$ ) ha sido observada en mezclas de CAC con escorias y otros materiales puzolánicos, como el metacaolín y el humo de sílice [84-92]. De hecho, *Majumdar y Singh* [90] y *Fu et al.* [91] concluyeron que, en mezclas basadas en CAC con contenidos de HS entre el 30 y el 50%, la strätlingita es el principal producto de hidratación tras una semana de hidratación a temperaturas inferiores a los 40°C.

Parece que la adición de microsílice favorece también la formación de la strätlingita [92]; sin embargo, aunque se cree que promueve su formación no parece que prevenga



la formación del hidrogranate [90]. También algunos investigadores han visto que la presencia de ciertos elementos metálicos, como el cadmio, podría inhibir la formación de las fases hidratadas cúbicas [93], o, al menos, retrasarla [94].

Por otro lado, *Collepari et al.* [86] publicaron que el empleo de cenizas volantes no era particularmente eficaz reduciendo la transformación de hidratos hexagonales en cúbicos, no formándose gran cantidad de  $C_2ASH_8$ . Para detectar algún efecto de las cenizas volantes en el proceso de conversión, se debía utilizar una elevada cantidad de esta adición mineral (40%), lo que reduciría los niveles de resistencia mecánica debido al aumento en la relación agua/cemento que se produciría. Sin embargo, esta adición está muy poco estudiada como adición para el CAC.

Por último, se debe comentar que la sílice presente en las adiciones minerales mencionadas, no sólo podría generar la formación de strätlingita, sino que se podrían formar miembros de la solución sólida grossular ( $C_3AS_3$ )-hidrogrossular ( $C_3AH_6$ ) [89] (nombre propuesto por *Hutton* en 1943 [95] para los miembros de esta solución sólida), de formulación genérica  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$  ( $0 < x < 3$ ),  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ . Sin embargo, son muy escasos los estudios al respecto, aunque existen en la naturaleza minerales que presentan esta formulación química. Mineralógicamente, aquellos con valores de  $x$  entre 0.2 y 1.5 se clasifican como hibschita, mientras que se denomina katoita a los que presentan valores de  $x$  entre 1.5 y 3.

Por lo tanto, parece claro que la inclusión de las adiciones minerales con elevado contenido en sílice va a provocar profundos cambios microestructurales que irán asociados a cambios prestacionales del material. Estos cambios microestructurales deben ser estudiados en profundidad y evaluados junto con los cambios que se generen en la composición del fluido de los poros, parámetro que prácticamente no se ha analizado en este tipo de materiales y que, sin embargo, es fundamental en el presente estudio. De hecho, si bien como se ha comentado, los materiales base cemento CAC muestran valores de pH en el fluido de sus poros menores a los presentados por los materiales OPC convencionales [72], se desconoce cómo afecta a este parámetro la inclusión de las adiciones minerales.

### **I.3- Métodos de medida del pH y de la composición de la fase acuosa de materiales base cemento.**

El diseño de materiales base cemento de bajo pH implica, lógicamente, un método de medida eficaz de este parámetro, que permita analizar tanto el valor de pH de un material en un momento determinado como su evolución en el tiempo, de tal modo que permita la catalogación de un material como de “bajo pH”. Además, también resulta importante no sólo determinar el pH de la fase acuosa presente en los poros, sino la composición química de la misma.

La importancia de tener un método eficaz de medida del pH del fluido de los poros radica en el hecho de que, en un AGP, va a ser este fluido de los poros (si bien seguramente en combinación con el efecto del paso de las aguas subterráneas presentes) el que interaccione con la capa de bentonita, por lo que es en esta solución de los poros donde se deben garantizar los valores de pH por debajo de 11.

Aunque no existe ningún método normalizado para determinar el pH del fluido de los poros de un material base cemento, en la literatura se han desarrollado diferentes métodos, exponiéndose los más significativos a continuación. Lógicamente, analizar la fase acuosa de los materiales base cemento implica definir la composición del electrolito atrapado en el interior de sus poros. Para llevar a cabo esta definición, en la literatura se han descrito tres tipos de métodos principales:

- Extracción del fluido de los poros mediante prensado del material.
- Métodos de lixiviación.
- Empleo de sensores de pH embebidos.

El primero de los métodos, se basa en extraer el fluido de los poros empleando presiones elevadas, para posteriormente analizar la composición del electrolito extraído. Este método se conoce como “Pore Fluid Expression” o “Pore Pressing” y fue inicialmente descrito por *Longuet* [96] y *Barneyback & Diamond* [97], si bien ha sido empleado por diversos autores y es considerado por la mayoría de ellos como el método de referencia para medir la composición química de la solución de los poros de materiales base cemento, puesto que existen evidencias de que la composición analizada

en la solución de los poros extraída es representativa de la total presente en el material [96-107].

El principal inconveniente de este método es que necesita un equipamiento relativamente caro, la cantidad de material a emplear es significativa y es un ensayo bastante lento. Dado que es considerado el ensayo de referencia en este campo, ha sido uno de los empleados en este estudio, por lo que en el apartado experimental se describe detalladamente en qué consiste.

Una de las cosas a tener en cuenta es que hay algunos autores que opinan que el modo de determinar el pH del electrolito extraído, ya sea por medición directa con electrodo de pH o mediante valoración de iones  $\text{OH}^-$ , puede afectar al valor obtenido, dado que en el primer caso se está midiendo la actividad del electrolito mientras que en el segundo se analizan concentraciones de iones [98, 100]. Además, estas diferencias parecen ser mayores para valores de pH muy alcalinos [101].

Por otro lado, cabe mencionar que en ciertas ocasiones, dependiendo del curado que haya tenido el material y de la relación a/c empleada, resulta complicado extraer la fase acuosa del mismo, por lo que se procede a pulverizar o rociar el material con agua desionizada y descarbonatada que ayude a arrastrar el fluido hacia el exterior [103, 106]. Sin embargo, no se ha analizado la posible afección o efectos de dilución que pueda tener este preacondicionamiento en el pH medido.

Respecto a los métodos de lixiviación, han sido desarrollados para obtener la medida del pH del fluido de los poros de un modo más rápido y sencillo. Se pueden dividir en dos grupos principales:

- Métodos *ex-situ*: consisten en medir el pH de una suspensión formada por el material granulado o molido y un agente lixivante, generalmente agua desionizada [50, 105-111].
- Métodos *in-situ*: consisten en realizar pequeños orificios en el material base cemento que son rellenados con agua desionizada y se va midiendo periódicamente el pH de la solución con un electrodo [103, 104].

En la literatura hay muchos métodos *ex-situ* descritos, pero se basan en la generalidad señalada previamente, si bien en cada caso se utiliza un tamaño de partícula diferente (aunque tamaños tipo polvo son aconsejables [105]), distintos agentes lixiviantes o solventes, distintas relaciones material:solvente. Además, dado que la suspensión formada es agitada, también hay publicados distintos tiempos de agitación y en unos casos el pH se mide directamente en la suspensión con un electrodo mientras que, en otros casos, se filtra la suspensión y el pH es analizado en el electrolito obtenido. La principal ventaja de estos métodos es que son, en general, muy rápidos y sencillos, y en varios casos los resultados obtenidos han sido calibrados con el pH analizado empleando la técnica Pore Fluid Expression [105-107]. Un posible inconveniente es que, para materiales base cemento convencionales, se deben hacer correcciones al valor de pH obtenido teniendo en cuenta la concentración de calcio de la solución [107, 111], puesto que durante el proceso de agitación entre el solvente y el material, se produce la disolución de hidratos del cemento que afectaría al valor de pH medido. Sin embargo, esta disolución de hidratos es significativa en el caso de la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y mucho menos significativa en el caso de los geles C-S-H. Dado que se espera que los materiales base cemento de bajo pH estén compuestos fundamentalmente por geles C-S-H, este problema debería ser poco importante en el caso objeto de estudio.

En cuanto a los métodos de lixiviación *in-situ*, se supone que minimizan los efectos de dilución de fases hidratadas que se pueden generar en los métodos *ex-situ* y, además, pueden ser empleados en estructuras reales. Además, también han mostrado buena correlación con el método de referencia. Pero, dado que se debe esperar a que se produzca un equilibrio entre el agua desionizada añadida en la cavidad y la solución presente en los poros del cemento, la obtención del valor de pH puede demorarse hasta más de dos semanas [103, 104].

Respecto a los sensores de pH embebidos en el material, se deben utilizar sensores con una elevada vida útil que resistan los ambientes tan alcalinos existentes en la solución de los poros de un material base cemento [112]. En la mayor parte de los casos se emplea un sensor iónico combinado con un electrodo de referencia, destacando el empleo de electrodos metal/óxido de metal (M-MO) [113-115]. Sin embargo, aunque en la literatura se han descrito muchos sensores de pH, sólo unos pocos han sido aplicados

en materiales base cemento [115], pero su principal ventaja radica en que se trata de un método no destructivo, robusto y bastante sensible en cuanto a la medida obtenida.

Teniendo en cuenta todo esto, en el presente estudio se ha desarrollado un método rápido y efectivo basado en los métodos de lixiviación *ex-situ*, por parecer el tipo de método más adecuado para los materiales base cemento de bajo pH, dados los buenos resultados obtenidos en materiales base cemento y la rapidez y sencillez en la toma de datos. El método empleado se describe en el apartado experimental.

#### **I.4- Interacción de las aguas subterráneas presentes en un AGP con los materiales base cemento.**

Considerando la ubicación de un material base cemento de bajo pH en un AGP, así como la elevada vida en servicio que se espera de él, evidentemente la evaluación de sus propiedades durables va a ser fundamental, de forma que se garantice un deterioro o degradación máxima admisible para la estabilidad del repositorio. Entre las agresiones que pueden sufrir los materiales base cemento en las condiciones especiales de un AGP, la más significativa y probable es el ataque por aguas subterráneas. Evidentemente, pueden existir ataques de mayor agresividad provocados por desastres naturales (como terremotos), pero, si bien sus consecuencias serán más dañinas, la probabilidad de que ocurran es menor que la del ataque de las aguas subterráneas presentes en el repositorio. Por lo tanto, resulta imprescindible analizar cómo se va a comportar el hormigón de bajo pH en un AGP al ser atacado por estas aguas. Además, no hay que olvidar que, el hormigón tarde o temprano se degradará por lo que es necesario conocer cómo será esta alteración, ya que los productos de degradación que se generen, sólidos y líquidos, afectarán a la barrera de bentonita y a la roca alojante.

Aunque el hormigón muestra una elevada estabilidad en ambientes húmedos, el contacto directo con agua, ya sea estancada o que fluya por su interior, va a producir procesos de deterioro complicados que van a estar influenciados por diferentes parámetros. Entre estos procesos se incluyen la disolución y/o alteración de las fases sólidas del cemento, el transporte de las especies químicas disueltas y la reprecipitación de minerales secundarios. Por otro lado, también pueden darse reacciones de carbonatación y ataques producidos por agentes agresivos disueltos en el agua, como

puede ser el ataque por sulfatos. Evidentemente, estos procesos son difíciles de predecir debido a la existencia de múltiples parámetros difíciles de cuantificar [116].

En el hormigón, como en cualquier sólido poroso, la disolución presente en los poros está en equilibrio termodinámico con los productos de hidratación cercanos. Sin embargo, cuando entra en contacto con agua, el gradiente de potencial químico entre la composición de la solución de los poros y la superficie externa provoca que los iones difundan hacia el exterior del material, produciéndose una disolución de los hidratos del cemento y la precipitación de nuevas fases. Esto puede ocasionar, entre otras, la pérdida de resistencias mecánicas en el material base cemento.

Diferentes modelos de simulación [117] han mostrado que las transformaciones mineralógicas en el sistema roca alojante-hormigón convencional-bentonita empiezan a ser significativas tras 1000 años. A esta edad, la precipitación de minerales secundarios (principalmente analcima, Mg-saponita, etringita y brucita) ocupan la mayor parte del volumen de los primeros centímetros de la capa de bentonita a ambos lados de la barrera de hormigón, reduciendo la porosidad en aproximadamente un 5%. La colmatación total se observa tras 5000 años y, a partir de ese momento, las fases sólidas del hormigón se disuelven gradualmente liberando  $\text{Ca}^{2+}$ , que es incorporado en el complejo de intercambio catiónico de la bentonita, desplazando al resto de cationes intercambiables. Analcima y Mg-saponita precipitarán sobre la sección de bentonita durante más de 100000 años.

Sin embargo, aunque en un AGP la velocidad de degradación de los materiales base cemento se espera que sea lenta [1], dada la elevada durabilidad que se le requiere en estas condiciones, su evaluación es extremadamente importante. Obviamente, dadas las dificultades que implica la evaluación de las escalas de tiempo involucradas en estos procesos, en el laboratorio se emplean ensayos acelerados para poder definir el comportamiento de un material base cemento en interacción directa con el agua subterránea.

Los ensayos de lixiviación más empleados se pueden clasificar, desde un punto de vista técnico, en dos grupos: ensayos de extracción o estáticos y ensayos dinámicos [118]. En los primeros se pone en contacto una determinada cantidad de material con una

determinada cantidad de lixiviante, sin renovación de éste. En los segundos, el agente lixiviante es renovado de forma continua o intermitente para que el proceso de lixiviación sea continuo. Entre estos últimos se incluyen los “*Ensayos en columna*”, en los que el lixiviante se hace pasar, de forma continua o intermitente, a través de una columna en la que se ha empaquetado la muestra sólida (generalmente en forma monolítica, por ser como el material se encuentra expuesto en condiciones reales), y se considera que este tipo de ensayo simula mejor el comportamiento de los materiales frente a la lixiviación bajo condiciones normales. Por ello, este ha sido el tipo de ensayo empleado en este trabajo para evaluar la resistencia de los materiales base cemento de bajo pH frente a la acción de aguas subterráneas, ensayo que se describe detalladamente en el apartado experimental del documento.

Hay que tener en cuenta que la degradación de los materiales base cemento, va a depender de factores intrínsecos al material, como pueden ser la porosidad, dosificación (cantidades relativas de componentes), cantidad de anhidros, tipo de curado llevado a cabo, etc. [119, 120]. Por ejemplo, en principio un hormigón con elevada porosidad será mucho menos resistente al ataque de aguas subterráneas que uno de porosidad refinada, pues en él, la superficie específica en contacto directo con el agua será mucho mayor. Pero la degradación del material también va a depender de factores relativos al agente lixiviante, como pueden ser la temperatura, el pH, la velocidad de flujo y su composición química [121]. Por ejemplo, distintos estudios han demostrado que cuanto menor es el pH del agente lixiviante, más agresivo será, puesto que los hidratos de la pasta de cemento son estables a pHs alcalinos [122, 123]. Por ello, la elección del agente lixiviante empleado en este tipo de ensayos va a ser fundamental.

En general, las aguas subterráneas son soluciones minerales, pero su composición va a variar enormemente de unos sitios a otros, por lo que conocerla es imprescindible. Dentro de Europa la salinidad de las aguas subterráneas va a ser muy variable siendo, en general, poco salinas las del sur de Europa y con una elevada salinidad (>50g/l) las del norte.

Pero, a pesar de la importancia que tiene el conocer el comportamiento de los materiales base cemento frente al ataque de las aguas subterráneas en condiciones reales o similares a las presentes en un AGP, todavía son escasos los estudios publicados a este

respecto. Además, la mayor parte de ellos están realizados en hormigones OPC convencionales, siendo nulos los llevados a cabo en hormigones de bajo pH. Hay ciertos estudios realizados en pastas de cemento de bajo pH en los que se emplea agua desionizada como agente lixivante, por suponérsela más agresiva que las aguas subterráneas reales. En estos estudios, se detecta una buena resistencia de los materiales base cemento de bajo pH frente a la agresión del agua desionizada, si bien se produce la formación de un frente de alteración [124, 125].

En estos ensayos de lixiviación se ha detectado la liberación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en los lixiviados formados y un proceso de descalcificación en el material base cemento gobernado por difusión, siendo el flujo de  $\text{Ca}^{2+}$  compensado mediante la liberación de iones  $\text{OH}^-$  y sulfatos [124, 125]. Sin embargo, no existen estudios que muestren los procesos de lixiviación empleando aguas subterráneas reales, como los que se han llevado a cabo en el presente estudio. Además, en los pocos estudios que se han publicado a este respecto se evalúa el comportamiento de pastas de cemento de bajo pH basadas en OPC, nunca en CAC.



## **II- OBJETIVOS**

A lo largo del desarrollo de la introducción se ha mostrado la necesidad de que la interfase bentonita/hormigón de un AGP se mantenga estable el mayor tiempo posible para garantizar la seguridad del repositorio, estabilidad asociada generalmente al carácter alcalino del hormigón. Por ello, el objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de formulaciones basadas en cemento Portland o cementos de aluminato de calcio, con introducción de adiciones minerales con elevado contenido en sílice, que permitan la obtención de materiales compatibles (en cuanto al pH de la solución de sus poros) con la arcilla o bentonita utilizada en un AGP. Por otro lado, al trabajar con materiales base cemento no convencionales, se desconocen sus parámetros de estabilidad (longevidad) y durabilidad, y cómo van a interaccionar con el resto de materiales del repositorio; en particular, en la presente tesis doctoral se ha estudiado la resistencia de estos materiales frente al ataque de las aguas subterráneas.

En los cementos de bajo pH basados en OPC, conociendo que la inclusión de adiciones minerales con elevado contenido en sílice disminuye el valor del pH del fluido de los poros, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de la inclusión de adiciones minerales en la composición del fluido de los poros de pastas basadas en OPC, así como su dosis óptima para obtener un valor de pH aceptable ( $\leq 11$ ) en el material base cemento.
- Evaluar las modificaciones producidas en las fases sólidas de pastas de cemento basadas en OPC y el desarrollo de su microestructura en sistemas binarios y ternarios, en función del tiempo de curado y del contenido en adición mineral.
- Analizar la interacción entre las fases sólidas y la fase acuosa de estas pastas, para la definición de parámetros significativos a considerar a la hora de desarrollar un material base cemento de bajo pH a partir del empleo de OPC.
- Realizar una aproximación a la influencia de la inclusión de elevados contenidos de adiciones minerales en el desarrollo de prestaciones mecánicas y su evolución con el tiempo de curado.

Respecto a los cementos de bajo pH basados en CAC, estudios anteriores realizados con mezclas similares se han centrado en comprobar que no se produce la reacción de conversión (es decir, la no formación de  $C_3AH_6$ ) y en la capacidad de mantener sus prestaciones mecánicas, sin prestar demasiada atención a la formación y evolución de otras fases sólidas, así como a la proporción óptima de adición mineral. Además, en dichos estudios, el análisis de la fase acuosa y su interacción con las fases sólidas se ha obviado por completo, aspecto fundamental en el caso de su empleo en un AGP. Bajo estas consideraciones, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de la inclusión de adiciones minerales de elevado contenido en sílice en la composición del fluido de los poros de pastas de cemento basadas en CAC.
- Analizar la formación de hidratos y el desarrollo de la microestructura en sistemas binarios y ternarios CAC-adiciones minerales, en función del tiempo de curado y del contenido en adición.
- Evaluar la influencia de la inclusión de adiciones minerales en el control del proceso de conversión asociado a este tipo de cementos, analizando la relación existente entre la evolución de las prestaciones mecánicas de estos materiales de bajo pH y la modificación observada en las fases sólidas de los mismos.
- Definir las consideraciones a tener en cuenta a la hora de desarrollar un material de bajo pH basado en CAC.

Además, debido al elevado tiempo de vida que se espera en este tipo de materiales (decenas o centenas de miles de años), dado el alto período de semidesintegración de los residuos de alta actividad, en ambos tipos de materiales de bajo pH se ha querido evaluar su durabilidad frente al ataque de aguas subterráneas. Para ello, se plantearon como objetivos específicos:

- Analizar la composición química de los lixiviados generados durante el paso del agua subterránea por los materiales base cemento de bajo pH, evaluando su posible influencia en la estabilidad de la barrera de bentonita del AGP.

- Estudiar las modificaciones generadas en la microestructura de los materiales de bajo pH tras ser expuestos al ataque del agua subterránea durante un tiempo determinado.

### **III- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La metodología de trabajo seguida para alcanzar los objetivos planteados en el apartado anterior, se ha desglosado en varias tareas principales. A continuación se expone un resumen del procedimiento experimental, que se detallará más ampliamente en los siguientes apartados.

Primeramente, tras la revisión de las vías propuestas para la obtención de materiales base cemento de bajo pH, comentada en el apartado I.2 de la introducción, se seleccionaron los materiales de partida que se consideraron más apropiados para el desarrollo de este tipo de formulaciones. En la selección de los materiales de partida se tuvo en cuenta que fueran productos nacionales, comerciales y fácilmente adquiribles.

Una vez realizada esta selección, se fabricaron pastas con diversas formulaciones base cemento y se llevó a cabo una caracterización físico-química del fluido de los poros de estas pastas, viendo su evolución desde las primeras edades de curado. Además, se llevó a cabo una caracterización microestructural de las fases sólidas formadas, evaluando también su evolución con la hidratación, analizando las diferencias existentes entre las formulaciones de bajo pH y las formulaciones base cemento convencional.

Del mismo modo, se valoraron las propiedades mecánicas de materiales de construcción (morteros) fabricados a partir de formulaciones de bajo pH, puesto que se ha trabajado con mezclas de cementos no convencionales, de los cuales se desconocían sus parámetros de estabilidad y durabilidad. Es más, dado el uso que se pretende dar a estos materiales, se hizo necesario estudiar el modo de interacción de estos materiales con el resto de materiales del repositorio; en particular, se ha analizado la resistencia/durabilidad de estos nuevos cementos frente al ataque de las aguas subterráneas presentes en un AGP, fabricando para ello hormigones elaborados empleando cementos de bajo pH.

A continuación se detallan los materiales y las tareas principales llevadas a cabo a lo largo del presente estudio.

### **III.1- Materiales.**

#### **III.1.1- Cementos y adiciones minerales.**

Considerando los trabajos previos publicados en la literatura, dos han sido las “familias” de cementos analizadas, una basada en OPC y otra en CAC. Por tanto, los materiales de partida empleados en el presente estudio para el diseño de formulaciones base cemento de bajo pH fueron:

- Como cementos base:

- 1) Cemento de Aluminato de Calcio (CAC), con bajos porcentajes de sílice (<3%) y álcalis (<0.3% Na<sub>2</sub>Oeq).
- 2) Cemento Pórtland (OPC, del inglés *Ordinary Pórtland Cement*) tipo CEM I 42.5 R-SR, de acuerdo con la Norma Europea ENV 197-1, con un contenido en álcalis inferior al 0.6% y un también bajo contenido en C<sub>3</sub>A (<5%).

- Como adiciones minerales:

- 1) Humo de sílice (HS), constituido fundamentalmente por SiO<sub>2</sub> (>90%) y un contenido en álcalis similar al del OPC.
- 2) Ceniza volante (CV) clase F según ASTM C618 y con mayor contenido en álcalis que los cementos empleados (% Na<sub>2</sub>Oeq = 2.72).
- 3) Escorias granuladas de horno alto (ESC), también con un ligero mayor contenido en álcalis que los cementos base utilizados (% Na<sub>2</sub>Oeq = 0.68).

- Composición química de los materiales de partida.

En la tabla III.1-1 se presenta la composición química del cemento y de las adiciones minerales implicadas en el estudio. A continuación se expone la normativa seguida en el análisis de los diferentes componentes de los materiales empleados:

- Pérdida al fuego (PF): UNE 8015
- Residuo insoluble (R.I.): UNE 196-2
- Contenido en sulfatos y en SiO<sub>2</sub>: UNE 196-2
- Contenido en óxidos de hierro, aluminio, calcio y magnesio: UNE 80230
- Contenido en CaO libre: UNE 80243

- La concentración de álcalis se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica (AES) con un equipo Perkin Elmer modelo 1100B.

Tabla III.1-1. Composición química del cemento y de las adiciones minerales.

	Contenido (%)										
	PF	RI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO total	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO libre
<b>CAC</b>	0.42	2.24	2.52	43.86	14.2	35.7	0.69	-	0.15	0.1	0.11
<b>OPC</b>	4.19	1.09	17.4	4.68	5.08	60.3	1.78	3.17	0.18	0.34	1.85
<b>HS</b>	0.09	0.06	92.7	0.60	3.78	1.31	0.93	-	0.15	0.37	0.01
<b>CV</b>	2.19	0.52	54.3	26.9	5.38	4.52	2.24	-	0.63	3.17	0.15
<b>ESC</b>	1.67	0.25	46.3	10.0	0.42	33.7	6.70	0.25	0.38	0.45	0.02

Se aprecia claramente que los principales componentes del CAC son la alúmina y el óxido de calcio, mientras que en el OPC este último es, con diferencia, el principal componente, si bien presenta también un elevado porcentaje de sílice. También se observa que las adiciones minerales tienen un contenido en sílice muy superior al de los cementos base, siendo el HS el que presenta, con diferencia, el porcentaje más elevado. El contenido en álcalis es similar en los cementos base y el humo de sílice, la escoria de alto horno muestra un porcentaje ligeramente más alto, mientras que las cenizas volantes presentan un contenido en álcalis bastante superior, sobre todo el referente a K<sub>2</sub>O, que es diez veces superior al encontrado en el CAC y el OPC.

- Composición mineralógica de los materiales de partida.

La composición mineralógica de los cementos base (OPC y CAC), el humo de sílice, las cenizas volantes y las escorias de horno alto empleadas se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips PW1710. En las figuras III.1-1 a III.1-5 se presentan los difractogramas obtenidos. Se aprecia que el principal componente cristalino del CAC (figura III.1-1) es el monoaluminato de calcio (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CA), si bien también se identifican otras fases en el espectro, pero en menor proporción, típicas del CAC. El difractograma del otro cemento base (figura III.1-2), muestra que el OPC

empleado tiene como fases anhidras principales silicatos tricálcicos y dicálcicos ( $C_3S$  y  $C_2S$ , alita y belita respectivamente), y calcita, y como componentes minoritarios aparecen aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y brownmillerita ( $C_4AF$ ). Además, en el caso del OPC se puede realizar una estimación cuantitativa del contenido en fases minerales a partir de las fórmulas de Bogue [126], descritas a continuación:

$$\begin{aligned} C_3S &= 4.07 \cdot CaO - 7.6 \cdot SiO_2 - 6.72 \cdot Al_2O_3 - 1.43 \cdot Fe_2O_3 \\ C_2S &= 2.87 \cdot SiO_2 - 0.754 \cdot C_3S \\ C_3A &= 2.65 \cdot Al_2O_3 - 1.69 \cdot Fe_2O_3 \\ C_4AF &= 3.04 \cdot Fe_2O_3 \end{aligned} \quad [Ec.1]$$

Atendiendo a estas ecuaciones, el contenido de las principales fases mineralógicas del OPC utilizado era: 57.9%  $C_3S$ , 6.28%  $C_2S$ , 3.81%  $C_3A$  y 15.4%  $C_4AF$ , indicando un cemento fundamentalmente compuesto de alita, lo cual concuerda con el difractograma obtenido.

Respecto a los difractogramas correspondientes a las adiciones minerales se observa que, mientras en el caso del humo de sílice el difractograma consta principalmente de una banda ancha indicativa de la presencia de fases amorfas, así como las bandas principales de cristobalita y de cuarzo, ambos polimorfos de  $SiO_2$  (figura III.1-3), en el difractograma de las cenizas volantes destacan varios componentes como cuarzo, mullita, óxido de calcio y magnesita (figura III.1-4), observándose una estructura más cristalina que en el HS. El difractograma de la escoria de horno alto muestra, como en el caso del humo de sílice, una presencia masiva de fases amorfas, encontrándose también algunas fases cristalinas como calcita (carbonato cálcico), gehlenita (aluminosilicato cálcico) y bandas correspondientes a un aluminosilicato cálcico magnésico de formulación  $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ . Por tanto, entre las tres adiciones minerales empleadas, la de mayor amorficidad es el HS, lo que irá unido a una mayor efectividad en su velocidad de reacción con los hidratos del cemento.

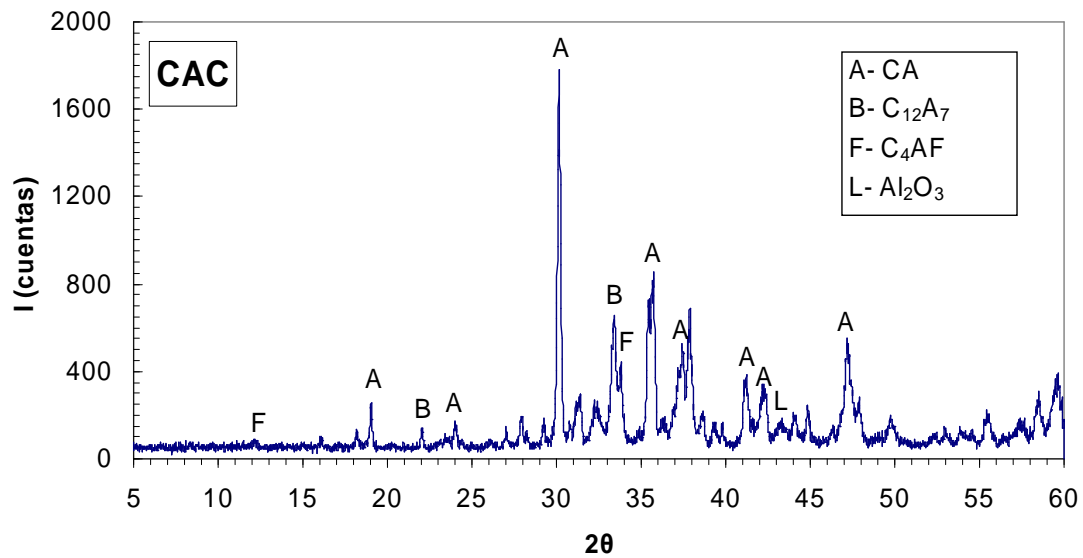


Figura III.1-1. Difractograma del cemento de aluminato de calcio (CAC).

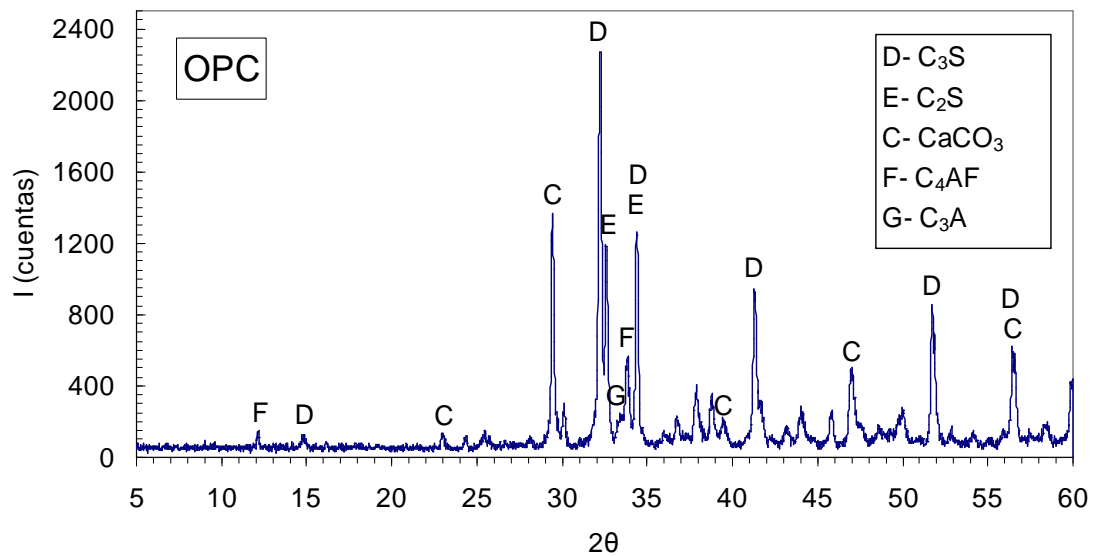


Figura III.1-2. Difractograma del cemento Portland convencional (OPC).

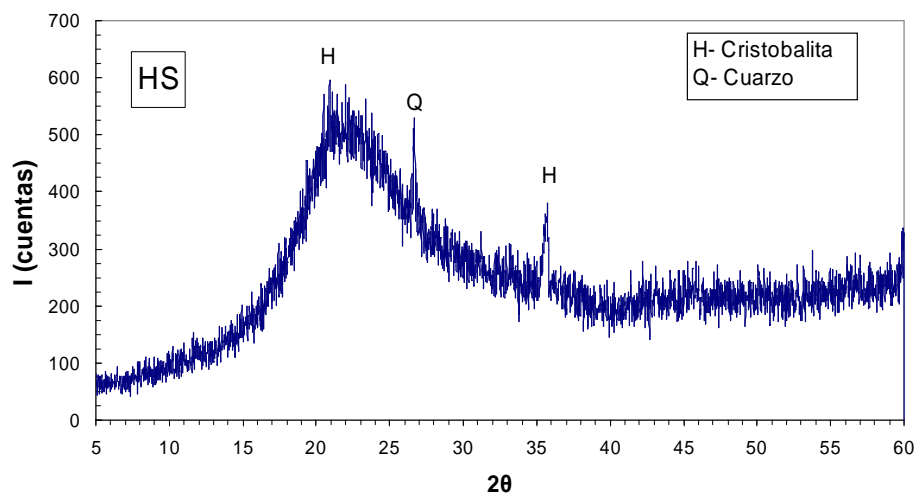


Figura III.1-3. Difractograma del humo de sílice (HS).



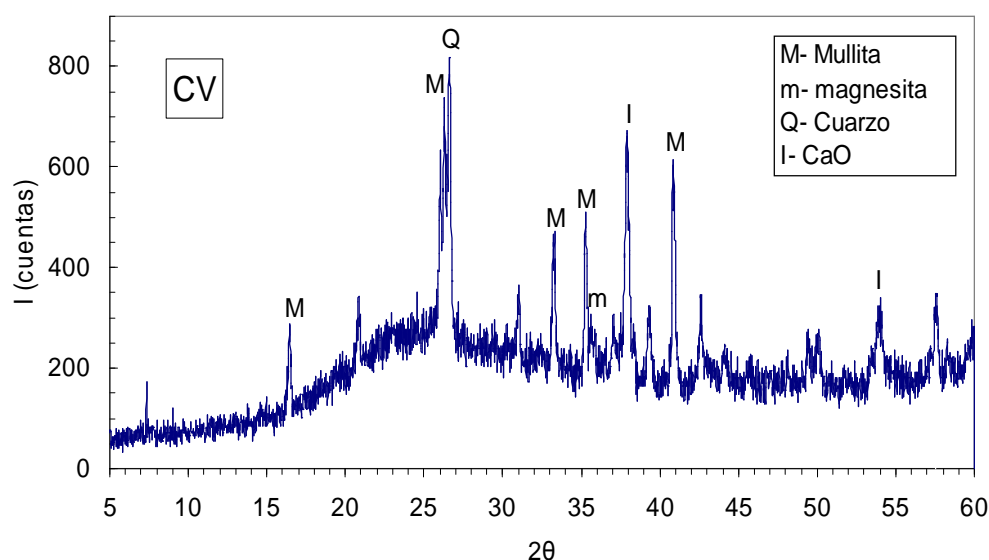


Figura III.1-4. Difractograma de las cenizas volantes (CV).

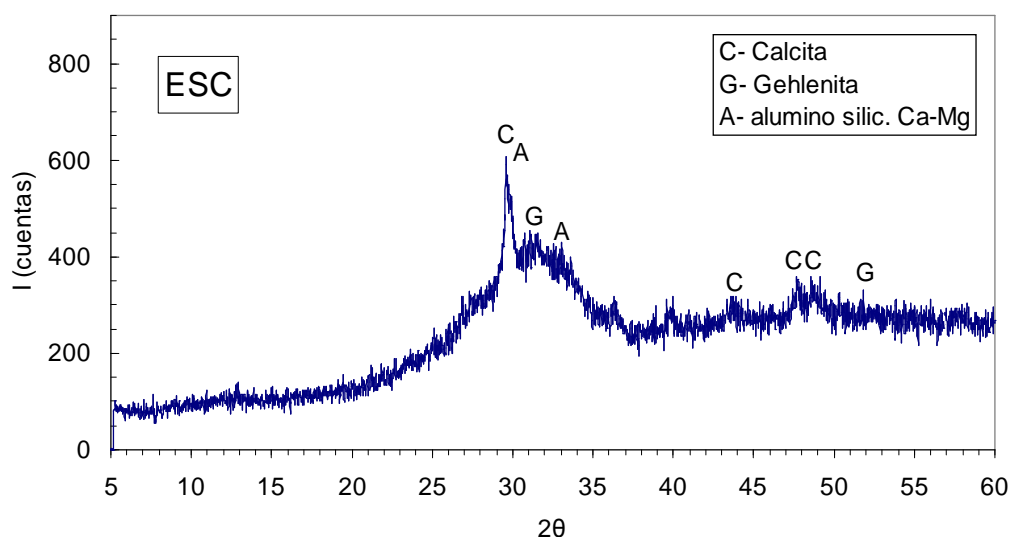


Figura III.1-5. Difractograma de las escorias de horno alto (ESC).

#### - Determinación del tamaño de partícula.

La distribución del tamaño de las partículas de los materiales de partida utilizados se determinó en un equipo medidor de tamaño de partículas, por difusión de luz láser (5nm-5mm) (Modelo Zetasizer 3; marca MALVERN Instruments Ltd.). En la tabla III.1-2 se presentan los percentiles o porcentajes de partículas con un diámetro inferior al indicado en cada caso; las curvas granulométricas se presentan de la figura III.1-6 a la III.1-10 (la figura III.1-6 muestra la curva granulométrica del CAC, la figura III.1-7 la del OPC, y las figuras III.1-8, III.1-9 y III.1-10 las de las adiciones minerales empleadas, HS, CV y ESC respectivamente).

Tabla III.1-2. Granulometría de los materiales empleados.

% <		10	25	50	75	90	Tamaño medio (μm)
Diámetro de partícula (μm)	CAC	0.706	3.685	9.888	23.34	36.40	15.1
	OPC	0.698	2.796	7.327	17.49	28.32	11.2
	HS	0.177	0.324	0.614	1.974	2.307	1.07
	CV	0.868	3.762	10.48	26.06	48.11	18.3
	ESC	1.110	2.200	3.740	7.500	17.59	4.19

Las cenizas volantes fueron el material que mostró mayor tamaño medio de partícula, superior a 18 μm, seguida del CAC y el OPC, con un tamaño medio de 15 μm y 11μm, respectivamente. Por el contrario, las partículas de humo de sílice son un orden de magnitud inferior ( $\emptyset$  medio = 1.07μm), si bien, como se observará posteriormente, dichas partículas suelen agruparse durante el amasado del material base cemento formando aglomerados de mayor tamaño. Las partículas de ESC presentan un tamaño medio inferior a las 5 μm.

La distribución del tamaño de partícula es similar en los dos cementos base empleados, así como en las CV, encontrándose la mayoría de las partículas en tamaños comprendidos entre las 5 y las 10 micras. En el caso del humo de sílice existen dos grupos de partículas diferenciados en lo que a tamaño se refiere, encontrándose uno entre 1 y 3 μm, mientras que el segundo grupo, algo más numeroso, presenta tamaños de partícula inferior a 1 micra. En el caso de la ESC, la mayoría de las partículas muestran un tamaño inferior a las 10 μm y superior a la unidad.

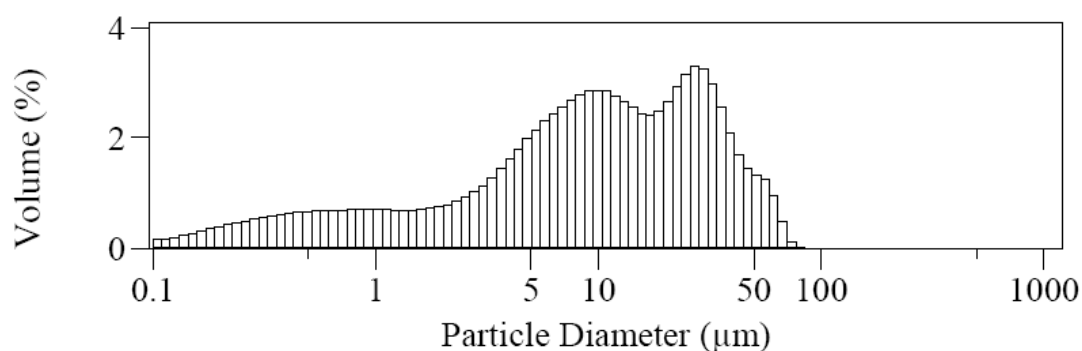


Figura III.1-6. Distribución de partículas del CAC.

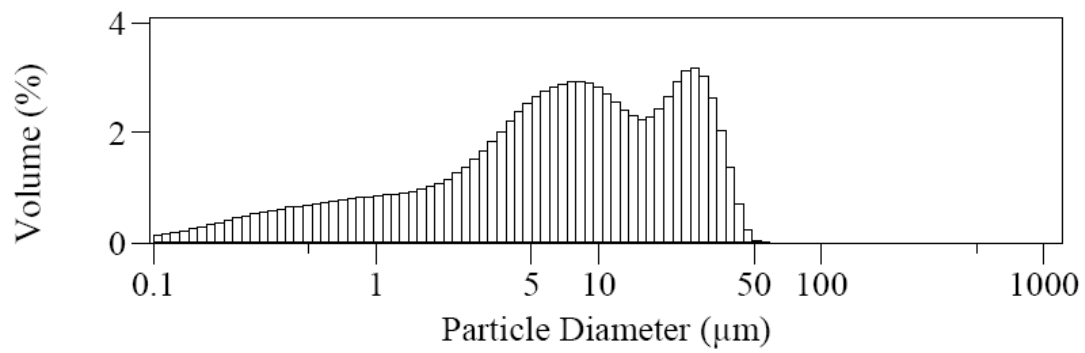


Figura III.1-7. Distribución de partículas del OPC.

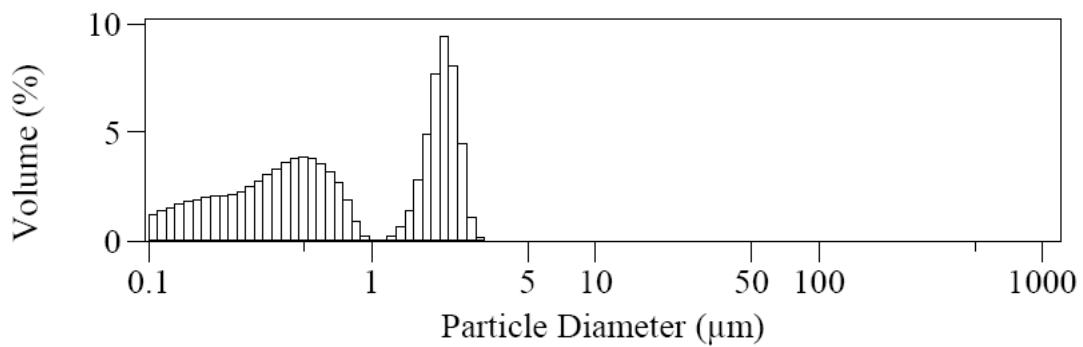


Figura III.1-8. Distribución de partículas del HS.

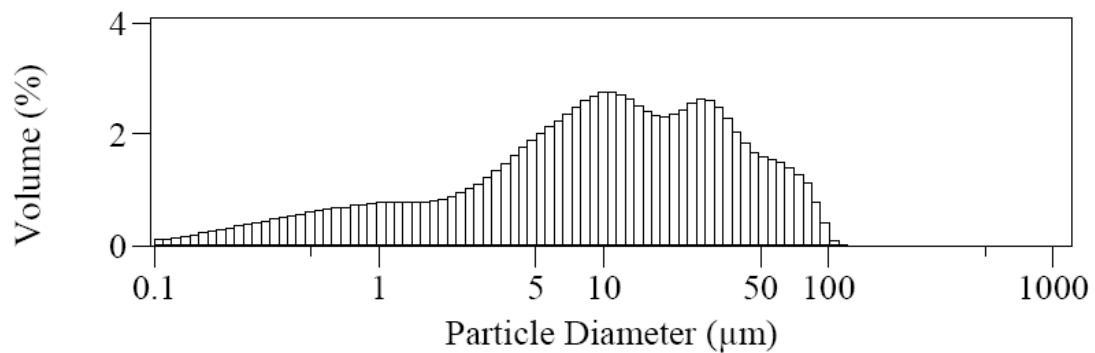


Figura III.1-9. Distribución de partículas de las CV.

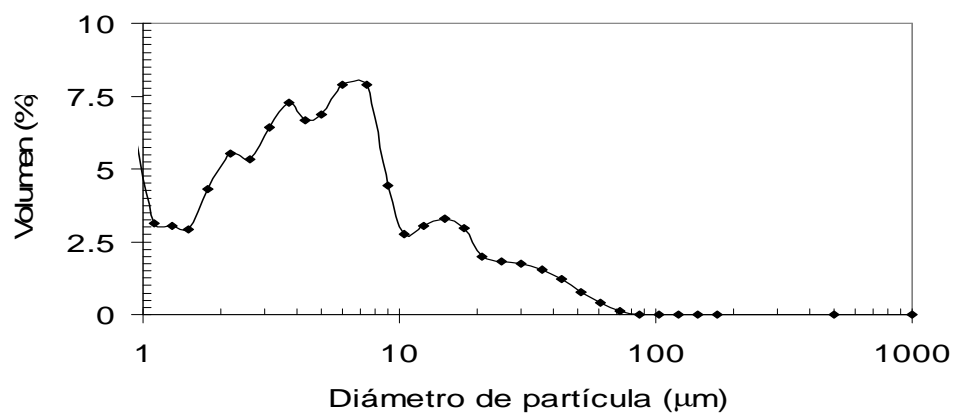


Figura III.1-10. Distribución de partículas de la ESC.

### III.1.2- Áridos.

En diferentes tareas del presente estudio se emplearon dos tipos de áridos de distinta procedencia y características, unos para la fabricación de morteros y otros para la fabricación de hormigones:

- Arena para la fabricación de morteros: se empleó arena silícea calibrada según la norma UNE-EN 196-1, la cual se considera estable en el entorno alcalino del fluido de los poros de los materiales base cemento. Los morteros fabricados se utilizaron en la evaluación de las propiedades mecánicas y el pH de la solución de los poros de formulaciones base cemento de bajo pH.

- Áridos para la fabricación de hormigones: se emplearon para la fabricación de probetas de hormigón en las que se evaluaron las propiedades durables de los materiales base cemento de bajo pH. Se utilizó arena (con diámetros de partícula entre 0 y 4mm) y gravilla (con diámetros de partícula entre 4 y 8mm), obtenidos directamente de la roca (de naturaleza granítica) excavada en el laboratorio geológico profundo de Äspö (Suecia). La distribución de partícula de las dos fracciones granulométricas se presenta en la tabla III.1-3 y las propiedades físicas de los mismos en la tabla III.1-4.

Tabla III.1-3. Distribución de tamaño de partícula de la arena y la gravilla utilizadas en la fabricación de los hormigones de bajo pH.

Tamiz UNE-EN (mm)	% que pasa por cada tamaño de tamiz	
	Arena	Gravilla
128	100	100
64	100	100
32.0	100	100
16.0	100	100
8.0	100	100
4.0	99.8	40.4
2.0	80.4	0.5
1.00	55.5	0.4
0.500	37.4	0.4
0.250	25.2	0.3
0.125	16.4	0.3

Tabla III.1-4. Propiedades físicas de la arena y la gravilla utilizadas en la fabricación de los hormigones de bajo pH.

	<b>Arena</b>	<b>Gravilla</b>
<b>Absorción (% en masa)</b>	0.055	0.004
<b>Densidad (kg/dm<sup>3</sup>)</b>	2.66	2.69

### III.1.3- Aditivos químicos.

En los hormigones de bajo pH fabricados, así como en algunos morteros, se empleó un aditivo superplastificante denominado Sikament TN-100. Este tipo de aditivos resultan esenciales cuando se utilizan adiciones minerales de tamaño de partícula muy fino (como es el caso del humo de sílice), para llevar a cabo una dispersión adecuada de las mismas. Además, también permiten una reducción de la cantidad de agua empleada sin disminuir la fluidez de la mezcla. Estos aditivos están compuestos por sustancias orgánicas en solución, siendo el principal componente del aditivo utilizado en este estudio un naftaleno formaldehído. El pH de este aditivo era de 7.5 y su contenido en sólidos estaba entre 38-40%. Los aditivos superfluidificantes o superplastificantes producen un efecto dispersivo en las partículas de cemento aumentando la trabajabilidad del material; además, la relación a/c se reduce, lo que disminuye la permeabilidad, aumentando la resistencia y produciendo hormigones duraderos [25].

### III.1.4- Formulación y fabricación de pastas de cemento.

Se fabricaron dos series principales de pastas de cemento, todas ellas con una relación agua/cemento (a/c) o agua/binder (a/b, siendo el binder el cemento más la/s adición/es mineral/es) de 0.5:

- **Serie A:** pastas de formulaciones base cemento, binarias y ternarias, basadas en cemento de aluminato de calcio más adiciones minerales (HS y/o CV), sustituyendo parte del CAC por las adiciones minerales.
- **Serie B:** pastas de formulaciones base cemento, binarias y ternarias, basadas en OPC más adiciones minerales (HS, CV y/o ESC), sustituyendo parte del OPC por las adiciones minerales.

En cada una de las series se fabricaron pastas con un 100% de cemento base (CAC u OPC), es decir, sin adiciones minerales, para ser empleadas como referencias. Además, también se realizaron algunas pastas mezclando los dos cementos base en igual proporción.

En la tabla III.1-5 se presenta una relación de las formulaciones empleadas en las pastas de cemento elaboradas. El curado de estas pastas se realizó en cámara húmeda, en condiciones de 98% de humedad relativa y  $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$  de temperatura, habiendo endurecido totalmente a las 24 horas del amasado de las mismas. Cada una de las pastas permaneció en estas condiciones de curado hasta la edad de ensayo predefinida en cada caso (y especificada en los apartados siguientes).

Tabla III.1-5. Nomenclatura y composición de las formulaciones utilizadas en las pastas de cemento fabricadas.

Tipo de formulación	Nombre	CAC	OPC	HS	CV	ESC
<b>Serie A</b>						
<b>Pasta de referencia</b>	A-Ref	100	-	-	-	-
<b>Pastas binarias con HS</b>	A-20HS	80	-	20	-	-
	A-30HS	70	-	30	-	-
	A-50HS	50	-	50	-	-
<b>Pastas binarias con CV</b>	A-20CV	80	-	-	20	-
	A-30CV	70	-	-	30	-
	A-50CV	50	-	-	50	-
<b>Pastas ternarias con HS y CV</b>	A-20HS/10CV	70	-	20	10	-
	A-10HS/20CV	70	-	10	20	-
	A-20HS/20CV	60	-	20	20	-
	A-40HS/10CV	50	-	40	10	-
	A-30HS/20CV	50	-	30	20	-

	A-25HS/25CV	50	-	25	25	-
	A-20HS/30CV	50	-	20	30	-
	A-10HS/40CV	50	-	10	40	-
	A-40HS/20CV	40	-	40	20	-
	A-20HS/40CV	40	-	20	40	-
<b>Serie B</b>						
<b>Pasta de referencia</b>	B-Ref	-	100	-	-	-
<b>Pastas binarias con HS</b>	B-20HS	-	80	20	-	-
	B-40HS	-	60	40	-	-
	B-50HS	-	50	50	-	-
<b>Pastas binarias con CV</b>	B-50CV	-	50	-	50	-
<b>Pastas binarias con ESC</b>	B-20ES	-	80	-	-	20
	B-30ES	-	70	-	-	30
	B-50ES	-	50	-	-	50
<b>Pastas ternarias con HS y CV</b>	B-10HS/10CV	-	80	10	10	-
	B-35HS/10CV	-	55	35	10	-
	B-20HS/40CV	-	40	20	40	-
	B-35HS/30CV	-	35	35	30	-
	B-50HS/30CV	-	20	50	30	-
<b>Pastas ternarias con HS y ESC</b>	B-40HS/20ES	-	40	40	-	20
	B-20HS/50ES	-	30	20	-	50
	B-25HS/37.5ES	-	37,5	25	-	37,5
<b>Pasta con ambos tipos de cemento</b>	A/B	50	50	-	-	-

### **III.1.5- Formulación y fabricación de morteros de bajo pH.**

Empleando varias de las formulaciones base cemento de bajo pH evaluadas en el estudio de pastas de cemento, se fabricaron morteros con una relación binder:arena = 1:3, en los que se adicionó aditivo superplastificante al 2% en peso de cemento (o binder). Se determinó la relación agua/cemento o agua/binder óptima de los morteros elaborados para una consistencia determinada y semejante en todos los morteros fabricados:  $18\pm 1$ cm. Esta consistencia se midió según norma UNE-EN 1015-3, de tal modo que los resultados obtenidos empleando diferentes formulaciones base cemento fueran comparables y se evaluaran las propiedades mecánicas de los mismos con una trabajabilidad similar. El valor de consistencia definido se debió a que una de las aplicaciones en la que este tipo de formulaciones base cemento serán utilizadas en un AGP, es el hormigón proyectado, lo cual implica obtener una consistencia de esta magnitud en el mortero fabricado con la misma formulación base cemento.

Las formulaciones base cemento en las que se llevó a cabo este estudio fueron:

- De la serie A: A-Ref, A-30HS, A-30CV y A-20HS/10CV.
- De la serie B: B-Ref, B-40HS, B-50HS, B-10HS/10CV y B-35HS/30CV.

En la tabla III.1-6 se exponen las relaciones a/b óptimas para obtener una consistencia de  $18\pm 1$ cm en mesa de sacudidas (según norma UNE-EN 1015-3) de cada uno de los morteros elaborados.

Con las relaciones agua/binder óptimas definidas, se fabricaron probetas de mortero de un tamaño de 4x4x16 cm., las cuales se curaron en cámara húmeda a 98%HR y  $21\pm 2^{\circ}\text{C}$  hasta la edad de ensayo deseada (7, 28 y 90 días), en las que se analizaron las propiedades mecánicas (resistencia a compresión). Adicionalmente en los morteros de la serie A, también se midieron las propiedades mecánicas tras 3 años de curado, para evaluar la afección del proceso de conversión. En la fotografía de la figura III.1-11 se muestran algunos de los morteros fabricados.



Tabla III.1-6. Relaciones a/b óptimas de los morteros de bajo pH fabricados para obtención de  $18\pm 1$  cm de consistencia, así como de los morteros de referencia (sin adición mineral).

Formulación	a/b
A-Ref	0.5
A-30HS	0.66
A-30CV	0.44
A-20HS/10CV	0.54
B-Ref	0.40
B-40HS	0.66
B-50HS	0.77
B-10HS/10CV	0.46
B-35HS/30CV	0.62



Figura III.1-11. Probetas de mortero (4x4x16 cm) elaboradas para el análisis de las propiedades mecánicas.

Por otro lado, se fabricaron morteros estándar (relación agua/binder=0.5 y relación binder:arena = 1:3), en los que se analizó la evolución del pH de los poros, empleando las mismas técnicas utilizadas para la medición del pH de las pastas de cemento, que se detallan en el apartado III.3. Las formulaciones base cemento en las que se llevó a cabo este estudio fueron:

- De la serie A: A-Ref, A-20HS, A-30HS, A-50HS, A-20CV, A-30CV, A-50CV, A-20HS/10CV, A-10HS/20CV y A-20HS/20CV.
- De la serie B: B-Ref, B-40HS, B-50HS, B-10HS/10CV, B-35HS/30CV y B-50HS/30CV.

En este caso también se fabricaron probetas de mortero de un tamaño de 4x4x16 cm., las cuales se curaron en cámara húmeda a 98%HR y  $21\pm 2^{\circ}\text{C}$  hasta la edad de ensayo deseada: 7, 28 y 90 días.

La selección de cada una de las formulaciones ensayadas en forma de mortero se realizó tomando en consideración los resultados obtenidos durante el estudio realizado en las pastas de cemento.

### **III.1.6- Formulación y fabricación de hormigones de bajo pH.**

Para los ensayos de durabilidad frente a la agresión de aguas subterráneas, se elaboraron “microhormigones”, es decir, hormigones en donde no se utiliza la fracción de árido grueso. La razón de utilizar este tipo de hormigones fue su mayor manejabilidad para el tamaño de probeta requerido en el ensayo en el que fueron empleados (ver apartado III.2.4), que era de 5cm de diámetro y 10cm de altura. Por tanto, se fabricaron probetas cilíndricas de hormigón de este tamaño empleando 3 formulaciones base cemento binarias de bajo pH, dos de ellas basadas en CAC (A-30HS y A-30CV) y una basada en OPC (B-40HS). Se seleccionaron estas formulaciones porque presentaban, en forma de mortero, unas resistencias mecánicas apropiadas y unos valores de pH en el fluido de sus poros aceptables a los 90 días de curado. Además, se seleccionaron únicamente formulaciones binarias para analizar por separado el efecto de cada una de las adiciones minerales, evitando posibles sinergias (no se analizó ninguna muestra binaria de OPC con CV ni con ESC porque, como se muestra en la sección IV.2, estas adiciones no disminuían el valor del pH del fluido de los poros a los 90 días de curado ni con un 50% de reemplazo). La gravilla y la arena utilizadas en la fabricación de estos microhormigones fueron las procedentes de Äspö (ambas definidas en el apartado III.1.2, que eran áridos de naturaleza granítica obtenidos directamente de la excavación de la roca del laboratorio geológico profundo de Äspö, Suecia). La figura III.1-12

muestra algunas de las probetas fabricadas y la tabla III.1-7 la composición nominal de estos hormigones.



Figura III.1-12. Probetas de hormigón de bajo pH fabricadas.

Tabla III.1-7. Composición nominal (dosificación) de los hormigones de bajo pH elaborados.

Constituyentes	Kg/m <sup>3</sup>
Agua (kg/m <sup>3</sup> )	160
Binder (cemento más adición mineral; kg/m <sup>3</sup> )	320
Agua/binder	0.5
Gravilla (kg/m <sup>3</sup> )	854.6
Arena (kg/m <sup>3</sup> )	1032.9
Aditivo superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )	3.2

### **III.2- Metodología de ensayos.**

#### **III.2.1- Estudio de la composición de la fase acuosa de las pastas de cemento.**

Analizar la fase acuosa de las pastas de cemento implica definir la composición del electrolito atrapado en el interior de los poros de estas pastas. Para ello, hay que extraer este fluido, lo cual en este estudio se ha realizado a través del prensado de la pasta (método denominado “Pore Fluid Expression” o “Pore Pressing” [96, 97]). Además, la evolución del pH de los materiales base cemento elaborados se ha medido en suspensión acuosa de la pasta de cemento, empleando un método más rápido que el anterior, basado en los métodos de lixiviación “*ex-situ*” definidos en el apartado I.3 de la Introducción y calibrado con los resultados obtenidos utilizando la técnica “Pore Fluid Expression”.

*Extracción de la fase acuosa de los poros por prensado de la pasta y evaluación de su composición (“Pore Fluid Expression”).*

Se llevaron a cabo extracciones de la fase acuosa de los poros de diferentes pastas de cemento. Previo a la extracción de la fase acuosa ejerciendo presión, las pastas de cemento se trocearon hasta un tamaño máximo de partícula de 5mm.



Figura III.2-1. Pasta de cemento troceada a tamaño máximo de 5mm.

Además, en todos los casos, un trozo de muestra de unos 15 gramos (sin trocear) se empleó para analizar el contenido de humedad de las pastas de cemento,

introduciéndolo en una estufa a 105°C durante 24 horas, y obteniendo el contenido de humedad por la diferencia de peso antes y después del calentamiento.

Para la extracción de la fase acuosa se emplearon aproximadamente 125 gramos de cada muestra troceada. En ciertas ocasiones, previo a la extracción de la fase acuosa, si la muestra de cemento presentaba un aspecto muy seco, se le añadió agua desionizada y descarbonatada (hirviéndola durante 30 minutos) para favorecer la extracción, pulverizándola sobre la superficie de la muestra troceada, tal y como se muestra en las imágenes de la figura III.2-2. Debido a la necesidad de emplear este pre-acondicionamiento de la muestra en ciertas ocasiones, se realizó un estudio previo en el que se evaluó si la realización de dicho pre-acondicionamiento modificaba el valor de pH obtenido, como se explicará posteriormente.

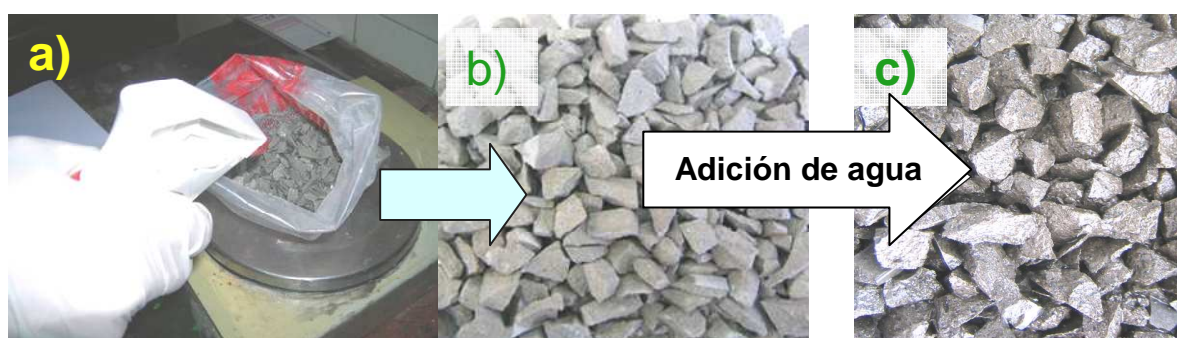


Figura III.2-2. Preacondicionamiento de las pastas de cemento previo a la extracción de la fase acuosa de los poros. a) Adición de agua, b) superficie inicial de muestra seca, c) superficie de la muestra tras la humectación.

La extracción del fluido de los poros, propiamente dicha, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento expuesto a continuación: la pasta de cemento, ya troceada, se coloca en el interior del dispositivo de extracción que aparece en la figura III.2-3. Posteriormente se aplica presión al dispositivo gradualmente (velocidad media de 50MPa/min) hasta una presión máxima de 483MPa. Una vez alcanzada esta presión, se espera 5 minutos hasta que no sale más líquido de la muestra. El fluido de los poros de las pastas de cemento se recoge empleando una jeringuilla (ver figura III.2-3) y se pasa a un recipiente de plástico, previo filtrado empleando un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. La medida del pH del fluido obtenida se realiza rápidamente al finalizar la extracción.



Figura III.2-3. Extracción de la fase acuosa de las pastas de cemento; a) dispositivo empleado, b) recogida en jeringuilla, c) filtrado, d) recogida en bote de plástico.

La medida del pH se llevó a cabo siguiendo dos procedimientos:

- *Medida directa*: midiendo directamente en el fluido obtenido con un electrodo de pH, calibrado en el rango de pH 7-13, empleando también un sensor de temperatura.
- *Medida indirecta*: el valor de pH se obtenía a partir de la determinación de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , realizada mediante valoración siguiendo la norma ASTM D 1067-92 “Standard test methods for acidity or alkalinity of water”.

Además del pH y la concentración de  $\text{OH}^-$ , en aquellas pastas en las que se extrajo el fluido de sus poros mediante esta técnica, se analizó la composición de su fase acuosa a los 90 días de curado, por entenderse que las pastas con adición mineral precisarían mayores tiempos de hidratación, y a los dos años. Los iones y parámetros evaluados en este fluido extraído fueron:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Las técnicas y

equipos empleados en la determinación de los diferentes componentes se detallan a continuación:

- pH: medido con un electrodo modelo 702 SM de *Metrohm* estable en la región comprendida entre pH 9 y 14.
- $\text{OH}^-$ : analizado mediante valoración automática con HCl (0.05 N).
- $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ : fueron analizados empleando un espectrómetro de masas de plasma ICP 725-ES *Optical Emission Spectroscopy* (*Varian*).

- Influencia del pre-acondicionamiento en el valor de pH obtenido:

Como se ha señalado anteriormente, en ocasiones resulta complicado extraer una cantidad suficiente de fase acuosa de los poros de materiales base cemento (en materiales muy secos o con baja relación a/c), por lo que se hace necesario añadir una cantidad extra de agua desionizada y descarbonatada a la muestra (una vez troceada), de tal forma que ayude a arrastrar este fluido de los poros. Sin embargo, no se conocen referencias en la literatura que hayan evaluado si estos preacondicionamientos afectan a la composición química obtenida. Por ello, en este trabajo se evaluaron las posibles modificaciones introducidas en el valor de pH de la fase acuosa por cuatro preacondicionamientos diferentes:

- Preacondicionamiento 1 (P1): 24 horas antes de la extracción de la fase acuosa, se troceaba la muestra y se añadía agua desionizada y descarbonatada hasta que la muestra tuviera aspecto de estar completamente humedecida.
- Preacondicionamiento 2 (P2): justo antes de la extracción de la fase acuosa, se añadía agua desionizada y descarbonatada a la muestra troceada, hasta que estuviera completamente humedecida.
- Preacondicionamiento 3 (P3): justo antes de la extracción de la fase acuosa, se añadía una cantidad fija de agua desionizada y descarbonatada a la muestra troceada (el 15% del peso de la pasta de cemento).
- Preacondicionamiento 4 (P4): la extracción de la fase acuosa se realizaba sin añadir agua a la muestra, es decir, sin preacondicionamiento.

Hay que indicar que la influencia de estos precondicionamientos en el pH de las pastas de cemento se evaluó en 2 tipos de pastas de cemento, una basada en CAC (A-20HS/10CV) y otra basada en OPC (B-40HS), a diferentes tiempos de curado en cámara húmeda (7, 28 y 90 días), empleando una relación a/b de 0.5.

*Método de medida de pH en suspensión acuosa “Método 1:1”.*

Este método se basa en los procedimientos de lixiviación “ex-situ” definidos en la literatura donde una porción de muestra se mezcla con un lixiviante (generalmente agua desionizada), y el pH es medido directamente en la suspensión resultante. Este método tiene la ventaja de que reduce enormemente el tiempo de trabajo y proporciona resultados fiables.

Consiste, básicamente, en medir el pH de una mezcla compuesta por la pasta de cemento a analizar, finamente molida ( $\phi < 80 \mu\text{m}$ ), y agua desionizada y descarbonatada (hirviendo el agua desionizada durante 30 minutos), en relación 1:1 (por ello se le ha denominado “Método 1:1” en este trabajo). La cantidad de muestra empleada era de 10 gramos. La suspensión resultante se agitaba durante 5 minutos y el pH de la mezcla de pasta y agua se midió con un electrodo modelo 702 SM de Metrohm, específico para medidas en suspensiones. De cada muestra se realizaron tres réplicas y se tomó la media como pH de la mezcla, siempre y cuando estos tres valores no presentaran una dispersión elevada ( $>0.2$ ). Además, las medidas se realizaron en atmósfera de nitrógeno para impedir la carbonatación del material base cemento durante el tiempo de medida. La figura III.2-4 presenta el dispositivo de medida empleado.

Para conocer la evolución del pH de las pastas elaboradas, éste se midió a diferentes edades de curado: 2, 7, 28 y 90 días, y tras uno y dos años de curado. Con este método también se analizó la evolución del pH de los poros de los morteros de bajo pH fabricados.



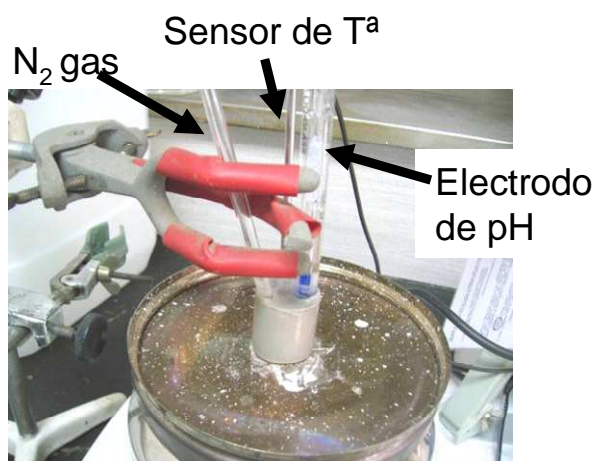


Figura III.2-4. Medida del pH del fluido de los poros de los materiales base cementos evaluados mediante el método 1:1.

- Calibración del método 1:1 con el pH obtenido por medida directa del fluido extraído de los poros:

Como se ha expuesto en la introducción del presente trabajo, en la literatura puede observarse que se han probado varios métodos de medida del pH que permitan desarrollar un procedimiento con el que se obtengan valores precisos de concentración de  $\text{OH}^-$  y de pH del fluido de los poros de los materiales base cemento. Dado que para este estudio, el parámetro fundamental a analizar era el pH, el método de medida 1:1 desarrollado se centró únicamente en este parámetro y la concentración de  $\text{OH}^-$  se analizó, como se ha mencionado anteriormente, evaluando el fluido extraído mediante la técnica de *Pore Fluid Expression*. Para validar el método 1:1 se compararon los valores de pH obtenidos con este método con los medidos empleando la técnica de referencia (*Pore Fluid Expression*).

Además, dado que en ciertos trabajos [50, 105, 107, 109, 111], la suspensión en la que se mide el pH presentaba una relación “pasta de cemento molida:agua” bastante superior a la empleada en esta memoria, se analizó si un aumento de la misma (empleando relaciones 1:5 y 1:9) generaba una modificación en el valor de pH obtenido y si dichos valores eran más precisos que los obtenidos con la relación 1:1.

Por último, también se evaluaron posibles cambios en la medida del pH al realizarse con y sin atmósfera de nitrógeno, para analizar posibles modificaciones asociadas a

fenómenos de carbonatación del material en forma de polvo durante el tiempo de medida.

### **III.2.2- Caracterización y evolución de las fases sólidas.**

Se llevó a cabo una caracterización microestructural detallada de las fases sólidas formadas en las pastas de cemento empleando diversas técnicas. Los tiempos de curado a los que se analizaron las pastas de cemento elaboradas con cada una de las técnicas fueron: 2, 7, 30 y 90 días, y 2 años. Previo a la realización de los ensayos, para asegurar que el tiempo de curado al que se realizaban los mismos era el indicado anteriormente, se intentó detener la hidratación de las pastas de cemento a los tiempos señalados (“congelación de la pasta”). Esto se consiguió moliendo finamente un trozo de muestra y añadiendo a la misma, primero etanol y posteriormente acetona, haciendo pasar los disolventes a través de la muestra. De este modo, se pretendió asegurar la edad de la pasta de cemento a la hora de realizar un ensayo. Lógicamente, en el caso de las muestras observadas por microscopía electrónica, la congelación de las pastas se llevó a cabo sin molerlas, aumentando el tiempo de contacto entre la pasta y el etanol.

En el estudio del desarrollo de la microestructura con la hidratación las técnicas empleadas fueron:

- Difracción de rayos X (DRX): permitió la caracterización de las fases cristalinas y su evolución con el tiempo de curado. El equipo empleado fue un Philips PW1710. El rango espectral evaluado estaba comprendido entre valores de  $2\theta$  de  $5^\circ$  y  $60^\circ$ , con una resolución de  $0.02^\circ$ .

- Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG): se realizaron con un equipo SEIKO 320U, el cual posee una resolución de 0.01 mg. La muestra se depositaba en un crisol de platino y se calentaba desde la temperatura ambiente hasta  $1200^\circ\text{C}$ , aumentándola  $10^\circ\text{C}$  cada minuto, empleando nitrógeno para evitar la carbonatación de la muestra. Como referencia se empleó polvo de alúmina. Los análisis de ATD y ATG se realizaron simultáneamente.

- *Espectroscopía de Infrarrojo Medio (FT-MIR)*: los espectros de infrarrojo medio se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro FT-MIR (MAGNA-IR550 SERIE II). Para cada muestra se realizaron 256 escaneos en el rango espectral comprendido entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de todas las muestras se midió empleando pastillas de 12 mm. de diámetro, fabricadas con KBr (1 mg de muestra y 150 mg de KBr).

- *Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (FT-NIR)*: los espectros de infrarrojo cercano se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro FT-NIR *Perkin Elmer Spectrum One FourierTransform*, equipado con un detector NIR DTGS y un divisor de luz de polarización de  $\text{CaF}_2$ . Las medidas se llevaron a cabo en modo de reflectancia por medio de un accesorio integrado con forma de esfera usando un Spectralon® background (Labsphere, New Hampshire, USA). Para cada muestra se realizaron 50 escaneos en el rango espectral comprendido entre 10000 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ . Para realizar estos análisis se utilizaba 1 gramo de muestra finamente molida. Los datos del espectro se procesaron por medio del paquete informático Spectrum® (Perkin-Elmer) proporcionado con el instrumento.

- *Microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (BSEM con EDX)*: las muestras fueron examinadas empleando un microscopio electrónico de barrido A JEOL JSM 5400 equipado con un analizador de energías dispersivas de rayos X LINK-ISIS. Previo al análisis, era necesario cortar las muestras hasta obtener un trozo de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$ , que se embebía en resina epoxi, se pulía y se metalizaba con carbón. Mediante esta técnica se analizaron algunas de las pastas de cemento elaboradas tras 90 días de curado, de forma que la hidratación de las mismas fuera ya significativa como para obtener diferencias importantes entre las muestras de referencia y las muestras con adición mineral de elevado contenido en sílice.

- *Resonancia Magnética Nuclear (RMN)  $\text{Al}^{27}$* : esta técnica se empleó en las muestras basadas en cemento de aluminato de calcio. Los espectros de RMN se determinaron mediante un espectrómetro BRUKER AVANCE 400 WB a 104.2 MHz, con las muestras colocadas en un “ $\text{ZrO}_2$  rotor spinning” de 4mm a 14 kHz. Todos los espectros se referenciaron a un  $\text{Al(III)}$  externo.

### **III.2.3- Propiedades mecánicas de los morteros base cemento de bajo pH.**

Como se ha comentado en el apartado de materiales, se evaluaron las propiedades mecánicas de morteros fabricados a partir de las formulaciones de bajo pH definidas en la tabla III.1-6. Se midieron las resistencias mecánicas a compresión a los 7, 28 y 90 días de curado, según norma UNE-EN 196-1; en los morteros basados en CAC, también se midieron las propiedades mecánicas tras 3 años de curado, para evaluar la afección del proceso de conversión.

### **III.2.4- Propiedades durables de los materiales base cemento de bajo pH: ensayo de resistencia al ataque de aguas subterráneas en hormigones endurecidos.**

Esta tarea se ha centrado en el estudio de la durabilidad de hormigones fabricados usando formulaciones base cemento de bajo pH, frente a la acción de aguas agresivas. El estudio se abordó experimentalmente mediante un ensayo de lixiviación acelerada (también denominado ensayo en columna o de percolación [127]), en el que se caracterizó tanto la composición química de las aguas percoladas como la de los materiales sometidos a los procesos de degradación.

Este ensayo es representativo a la hora de reproducir la secuencia de los procesos de degradación natural y su cinética, pues está basado en unas condiciones de contorno realistas, como el flujo continuo de lixivante. En el ensayo se emplearon dos agentes lixiviantes diferentes. Por un lado, se utilizó agua desionizada, por ser el agente lixiviante habitualmente empleado en los trabajos previos publicados en la literatura (como ya se ha comentado en la Introducción), por lo que los resultados obtenidos se han podido comparar con aquellos publicados en otras matrices base cemento. Además, se empleó también como lixivante agua granítica subterránea real procedente de las formaciones geológicas existentes en el laboratorio subterráneo ubicado en Äspö (Suecia), en el que se tratan de reproducir unas condiciones de contorno similares a las de los AGP de residuos de alta actividad. Empleando este agente lixivante, se reproducen de un modo más veraz las condiciones de contorno reales existentes en un AGP puesto que, como se ha definido en la Introducción, la composición química del agente lixivante va a influir en la resistencia del material base cemento a su ataque.

La composición química de los dos agentes lixiviantes empleados se presenta en la tabla III.2-1. Todos los iones se analizaron empleando un espectrómetro de masas de plasma ICP 725-ES *Optical Emission Spectroscopy* (Varian), excepto el ión  $\text{Cl}^-$  que se analizó por valoración automática con nitrato de plata, empleando un equipo *Metrohm 702 SM Titrino*, y los nitratos que se analizaron mediante cromatografía iónica, utilizando un equipo *Metrohm 792 Basic IC*. En la composición química del agua subterránea procedente de Äspö se detecta que los cloruros y los iones  $\text{Na}^+$  son los iones mayoritarios presentes, siendo destacable también el elevado contenido en iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y sulfatos.

Tabla III.2-1. Composición química de los dos agentes lixiviantes empleados en el ensayo de percolación.

Iones	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Si}^{4+}$	pH
<b>Agua desionizada</b> [mg/l]	<LD	2.09	<LD	<LD	1.44	2.09	1.78	0.03	1.43	7.70
<b>Agua Äspö</b> [mg/l]	2681	232	<LD	<LD	1129	9.36	356	78.2	7.32	8.20

<LD: concentración por debajo del límite de detección del equipo de medida.

En este ensayo se emplearon los “microhormigones” definidos en el apartado III.1.6. Previo al inicio del ensayo, las probetas permanecieron 90 días en cámara de curado a 98% de HR y  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  de  $T^a$ , tras lo cual se cortaron en muestras de 5cm de altura. Estas muestras cilíndricas se colocaron entre dos cilindros de metacrilato (también de 5cm de diámetro) que poseían orificios para la entrada y la salida del agua, por lo que se trata de un sistema abierto, como los existentes en condiciones reales. El conjunto de cilindros de metacrilato y muestra se insertaba en un tubo de goma y este a su vez en un tubo de metacrilato de unos 15 cm. de altura y de radio semejante a los cilindros y a la muestra. Los posibles huecos existentes entre el tubo de metacrilato y la goma se sellaron con resina epoxi para asegurar que el agua circulara sólo por la red de poros de la muestra de hormigón. La figura III.2-5 muestra las celdas empleadas para cada muestra.

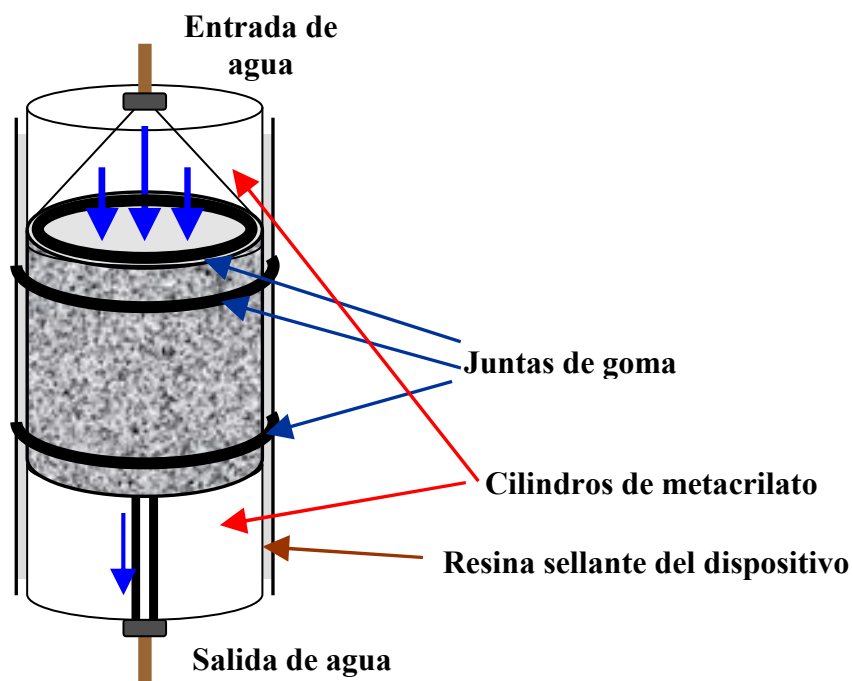


Figura III.2-5. Celdas empleadas para cada muestra en el ensayo de percolación.

Una vez preparado el montaje para cada una de las muestras, se insertaban dentro del dispositivo presentado en la figura III.2-6 y esquematizado en la figura III.2-7. Las muestras se saturaron durante 24 horas antes del inicio del ensayo. Una vez saturadas, ejerciendo una presión de 0.5 bares (en el depósito de agua) se introducía el agua granítica o desionizada en la muestra y se le hacía pasar a través de ella. El agua que pasaba por la salida del montaje se recogía en frascos (ver figura III.2-6) que se pesaban periódicamente para conocer la cantidad de fluido percolado o lixiviado. De este modo, se pudo obtener la conductividad hidráulica de los materiales base cemento evaluados. Además, dado que uno de los objetivos de este ensayo era estudiar la evolución química de los lixiviados generados, periódicamente se midió el pH y se realizó un análisis químico completo del lixiviado obtenido, empleando las mismas técnicas descritas en el apartado III.2.1.

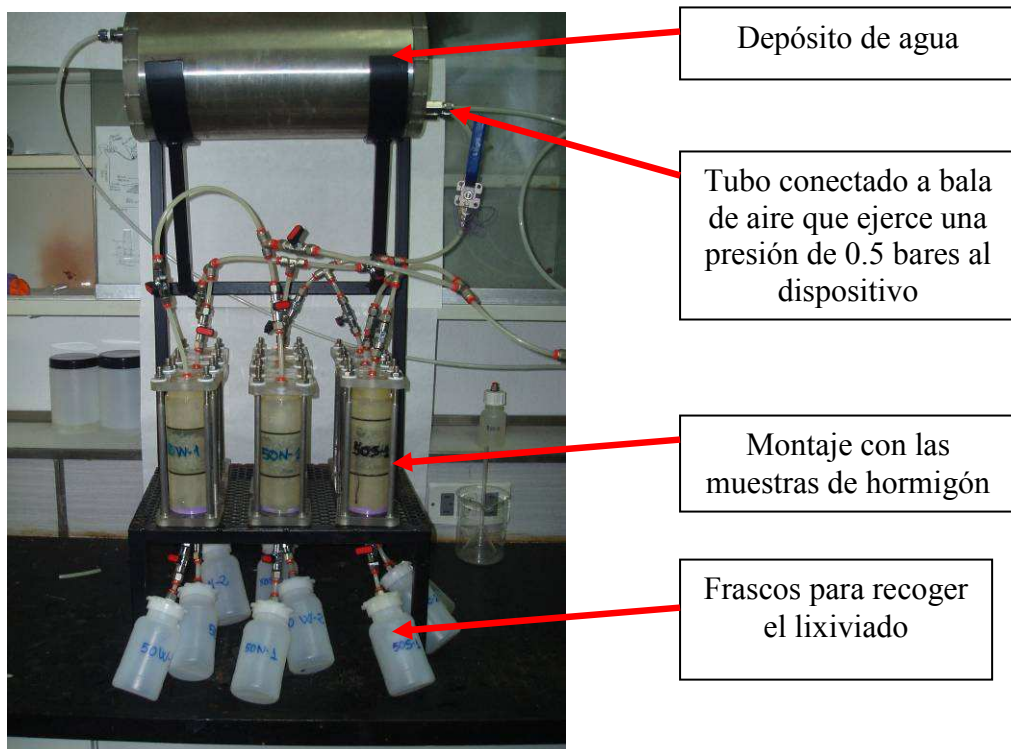


Figura III.2-6. Dispositivo empleado en el ensayo de percolación.

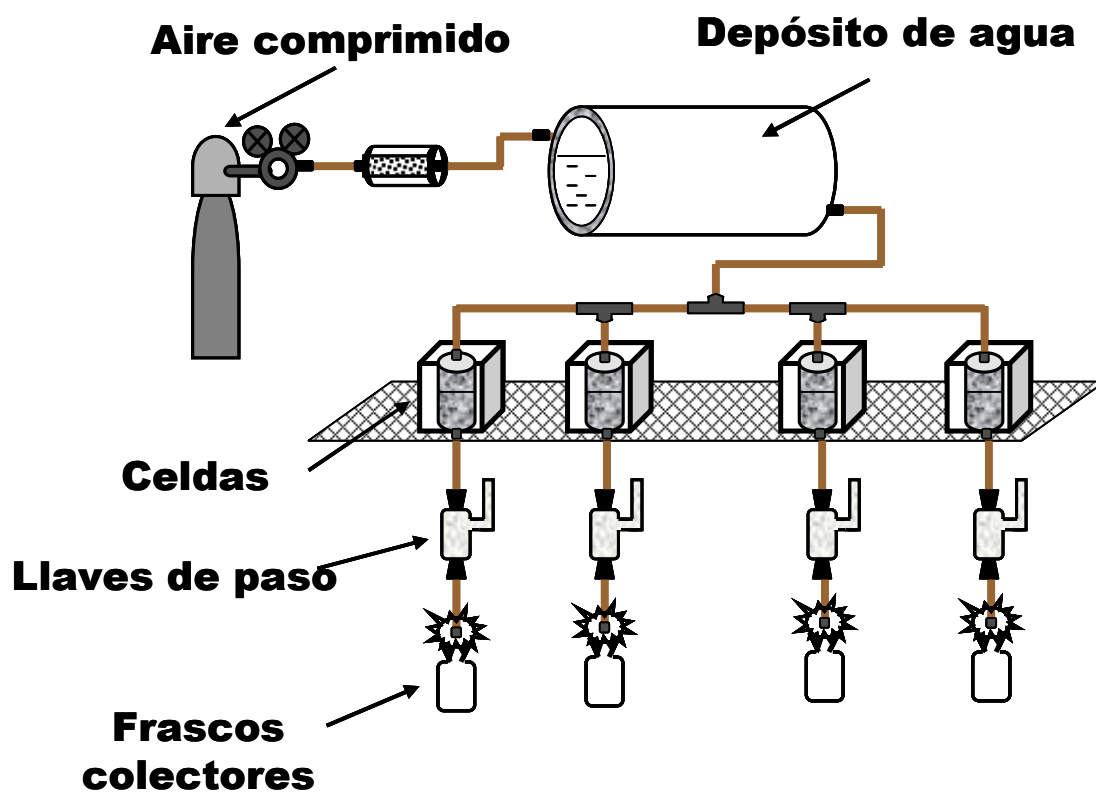


Figura III.2-7. Esquema del dispositivo empleado en el ensayo de percolación [127].

Cada una de las muestras se ensayó durante un período de 14 meses. Finalizado este tiempo, cada muestra se partió en tres secciones del mismo tamaño, como se expone en la imagen de la figura III.2-8. En cada una de ellas se evaluó su microestructura empleando las siguientes técnicas: DRX, ATD/ATG, microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados y porosimetría de intrusión de mercurio. Los equipos utilizados en las tres primeras técnicas son los mismos descritos en el apartado III.2.2 y, en el caso de la porosimetría de intrusión de mercurio, se empleó un Porosímetro de Intrusión de Mercurio Micromeritics porosimeter modelo 9320. Estas mismas técnicas se utilizaron para analizar la microestructura de los mismos hormigones al inicio del ensayo, de tal modo que se observaron los cambios producidos por la acción del agua granítica y del agua desionizada.



Figura III.2-8. Muestra de hormigón de bajo pH partida en tres secciones iguales tras el ensayo de percolación.



#### **IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El presente apartado está dividido en seis secciones principales. En la primera de ellas, dado que el pH es el parámetro clave para catalogar los materiales base cemento objeto de este estudio, se han evaluado métodos de caracterización de la composición química de la solución de los poros de materiales base cemento, y se ha puesto a punto un método de medida sencillo y rutinario (aplicable de forma rutinaria en el laboratorio) que permitiera la obtención del pH de estos materiales de un modo rápido y certero. En segundo lugar, una vez llevada a cabo esta optimización de los métodos de medida del pH, se ha estudiado la composición y evolución de la fase acuosa de los materiales base cemento de bajo pH con el tiempo. Del mismo modo, en una tercera sección se ha analizado la composición y evolución de las fases sólidas de los mismos materiales y en las mismas edades, así como, posteriormente, la evolución de sus propiedades físico-mecánicas. A continuación, se ha establecido una relación entre ambos componentes (fase acuosa y fases sólidas, incluidas propiedades físico-mecánicas) que permita definir los aspectos más significativos a considerar en el desarrollo de formulaciones base cemento de bajo pH. Por último, dado el uso que se pretende dar a estos materiales y el buen comportamiento a largo plazo exigido, se presentan los resultados obtenidos referentes a la durabilidad de los mismos frente al ataque de las aguas subterráneas presentes en un AGP, analizando los cambios microestructurales que se producen así como la evolución de los lixiviados generados y su posible afección a la barrera de bentonita de un AGP.

##### **IV.1- Métodos evaluados para la medida del pH de la fase acuosa de los materiales base cemento de bajo pH.**

Como se ha mencionado en la introducción, en la literatura se han descrito numerosos métodos para analizar el pH del fluido de los poros de materiales base cemento, pero existe cierto acuerdo entre la comunidad científica en que el método de referencia es la extracción de dicha fase acuosa mediante el prensado del material. Sin embargo, como se ha comentado, a veces en determinados materiales muy secos o con baja relación a/c, previo al prensado del material, hay que añadir agua para ayudar a extraer dicha fase líquida del interior de los poros. Por ello, lo primero que se analizó fue si la adición de agua desionizada y descarbonatada (llamado preacondicionamiento en el presente

documento) afectaba al valor de pH obtenido, dado que no existen estudios en la literatura que se hayan preocupado de este aspecto.

Posteriormente, una vez vista la posible afección de este preacondicionamiento en el método de referencia para la medida del pH, se optimizó un método rápido y eficaz basado en los métodos de lixiviación “ex-situ” encontrados en la literatura. Dentro de este método de medida, se evaluó la influencia de diversos parámetros en la medida de pH realizada, comparándolo siempre con los valores obtenidos empleando el método de referencia para, de esta forma, definir un método de rutina que pudiera ofrecer datos precisos y fiables.

#### **IV.1.1- Influencia del preacondicionamiento de las muestras en la medida del pH obtenida mediante el método de referencia (Pore Fluid Expression).**

La influencia de los distintos preacondicionamientos, definidos en el apartado experimental, en la medida del pH de la fase acuosa de las pastas de cemento se puede evaluar en la figura IV.1-1. Hay que recordar que los preacondicionamientos llevados a cabo fueron:

- Preacondicionamiento 1 (P1): 24 horas antes de la extracción de la fase acuosa, se troceaba la muestra y se añadía agua desionizada y descarbonatada hasta que la muestra tuviera aspecto de estar completamente humedecida.
- Preacondicionamiento 2 (P2): justo antes de la extracción de la fase acuosa, se añadía agua desionizada y descarbonatada a la muestra troceada, hasta que estuviera completamente humedecida.
- Preacondicionamiento 3 (P3): justo antes de la extracción de la fase acuosa, se añadía una cantidad fija de agua desionizada y descarbonatada a la muestra troceada (el 15% del peso de la pasta de cemento).
- Preacondicionamiento 4 (P4): la extracción de la fase acuosa se realizaba sin añadir agua a la muestra, es decir, sin preacondicionamiento.

En el gráfico de la parte inferior se presentan los valores de pH medidos en la fase acuosa extraída en pastas fabricadas con la formulación B-40HS tras 7, 28 y 90 días de curado en cámara húmeda a 98% de humedad relativa y  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  de temperatura. En el gráfico de la parte superior de dicha figura se presentan los resultados obtenidos en la

formulación A-20HS/10CV; en él se aprecia que no existen datos a 30 y 90 días de la pasta no sometida a ningún preacondicionamiento (P4 en el gráfico). Esto es debido a que a esas edades en esta pasta basada en CAC, a pesar de haber estado sometida a curado en cámara húmeda, no fue posible extraer su fase acuosa sin añadir agua desionizada previo a la extracción. Se debe añadir que, en principio, los valores de pH obtenidos en las pastas no sometidas a acondicionamiento previo (P-4 en los gráficos), se consideraron como “pH real” en este estudio. Además, el pH presentado es el obtenido por medida directa mediante electrodo combinado para medida de pH del fluido extraído.

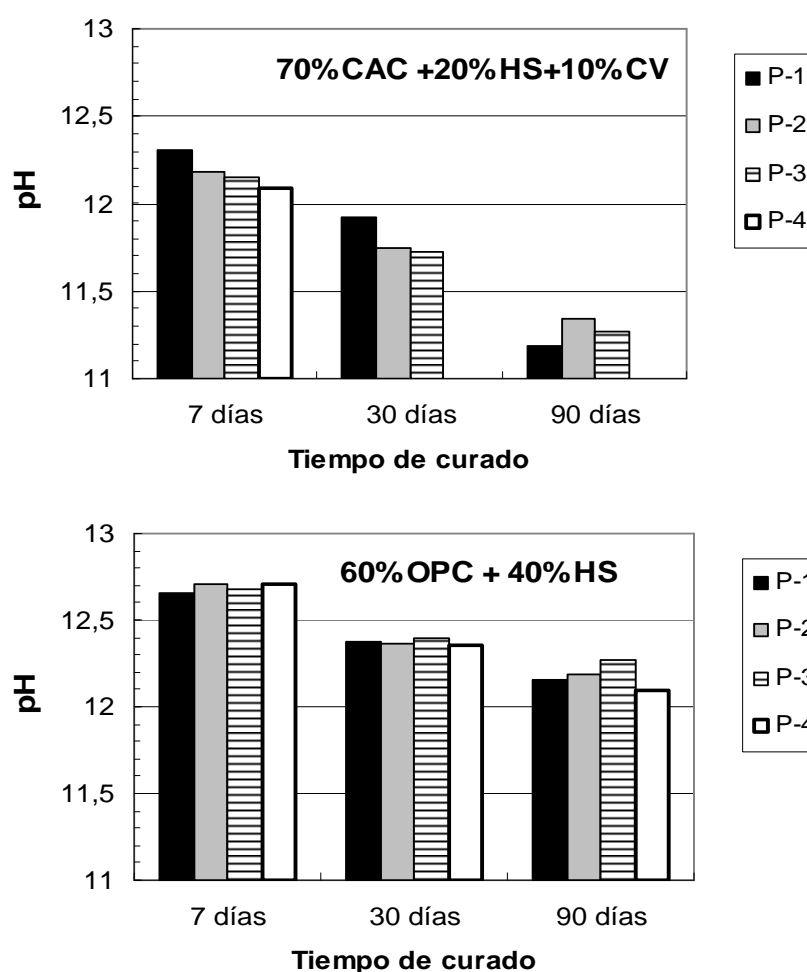


Figura IV.1-1. Comparación entre el pH obtenido en las pastas de cemento sometidas a distintos preacondicionamientos antes de la extracción de su fase acuosa.

Se aprecia claramente que, en general, las diferencias de valores de pH obtenidas empleando cada uno de los 4 preacondicionamientos no son superiores a 0.2 unidades en el caso de la pasta basada en CAC, ni a 0.1 en la pasta basada en OPC. Si se compara

cada uno de los cuatro valores obtenidos en una misma pasta de cemento, en un mismo día de curado, y se calcula el valor medio y su desviación estándar, tal y como se presenta en la tabla IV.1-1, es evidente que en ningún caso la desviación estándar es superior a 0.1 unidades, lo que en soluciones alcalinas (como las fases acuosas de los materiales base cemento) es un valor poco significativo y que puede ser asociado al error de medida propio del electrodo. Sin embargo, sí se debe destacar que en el caso de la pasta basada en CAC, la adición del agua destilada y descarbonatada 24 horas antes de la extracción de la solución de los poros, afecta ligeramente al valor de pH medido, sobre todo en las edades cortas de hidratación.

Tabla IV.1-1. pH de la fase acuosa de las pastas sometidas a distintos  
preacondicionamientos.

Formulación	Tiempo de curado (días)	pH P-1	pH P-2	pH P-3	pH P-4 ("real")	Valor medio
A-20HS/10CV	7	12.31	12.18	12.15	12.09	12.18±0.09
	30	11.92	11.75	11.73		11.8±0.10
	90	11.19	11.34	11.27		11.27±0.08
B-40HS	7	12.66	12.71	12.68	12.71	12.69±0.02
	30	12.38	12.36	12.4	12.35	12.37±0.02
	90	12.16	12.19	12.27	12.09	12.18±0.07

Por lo tanto, teniendo en cuenta que el error de medida que puede ser asociado al electrodo de pH en estos casos es aproximadamente de  $\pm 0.1$  (unidades de pH), se puede considerar que todos los valores obtenidos son bastante precisos, independientemente del preacondicionamiento empleado, dado que las desviaciones estándar obtenidas en cada caso son iguales o inferiores a este valor. Por ello, si bien parece preferible no emplear ningún preacondicionamiento que implique añadir agua a la muestra, siempre que este sea necesario el valor de pH obtenido no difiere significativamente del considerado como "real", o lo que es lo mismo, todos los pHs obtenidos pueden ser considerados como representativos de la fase acuosa del material base cemento analizado. De entre los preacondicionamientos evaluados, el P-2 parece el más aconsejable, por presentar, en general, menor diferencia con el valor medido sin añadir agua (P-4).

En consideración, aunque la adición de agua desionizada y descarbonatada previa a la extracción de la fase acuosa pueda causar una cierta disolución de las fases sólidas presentes en las pastas de cemento, el pH de la misma no se ve modificado significativamente, al menos en el caso de pastas de cemento de bajo pH.

De hecho, para corroborar que la adición de agua desionizada y descarbonatada previo a la extracción de la fase acuosa no producía disolución de las fases sólidas presentes en los materiales base cemento de bajo pH, que pudieran afectar la composición química del fluido extraído y, lógicamente, modificar su valor de pH, se realizaron análisis termogravimétricos en muestras una vez troceadas y tras la extracción de la fase acuosa (previa adición de agua). En la figura IV.1-2 se muestran los análisis TG obtenidos en una de las pastas, de formulación B-40HS, antes de la adición de agua desionizada (siguiendo el preacondicionamiento P2) y tras la extracción del fluido de los poros. Se observa claramente que ambos ATG son prácticamente idénticos, por lo que parece que este pretratamiento efectivamente no genera la disolución de fases sólidas que pudiera modificar la composición química del fluido de los poros extraído. Además, dado que, como se ha señalado en la sección I.3 de la Introducción, la portlandita (hidróxido de calcio cristalino) es la fase hidratada presente que podría disolverse con mayor facilidad, se ha calculado su contenido en la pasta de cemento antes del preacondicionamiento y tras la extracción de la solución de los poros. En los ATG mostrados, la deshidratación de la portlandita se corresponde con el hombro existente entre 400 y 500°C [128, 129], aproximadamente, zona que se ha ampliado en el gráfico de la figura IV.1-2 para una mejor visualización. Calculando el contenido en esta fase antes y después de la adición de agua desionizada y descarbonatada, se obtiene un porcentaje del 4.6% antes de la adición y del 4.8% tras la extracción del fluido de los poros, concluyéndose que este preacondicionamiento no genera la temida disolución de fases hidratadas que pudiera modificar el valor de pH medido.

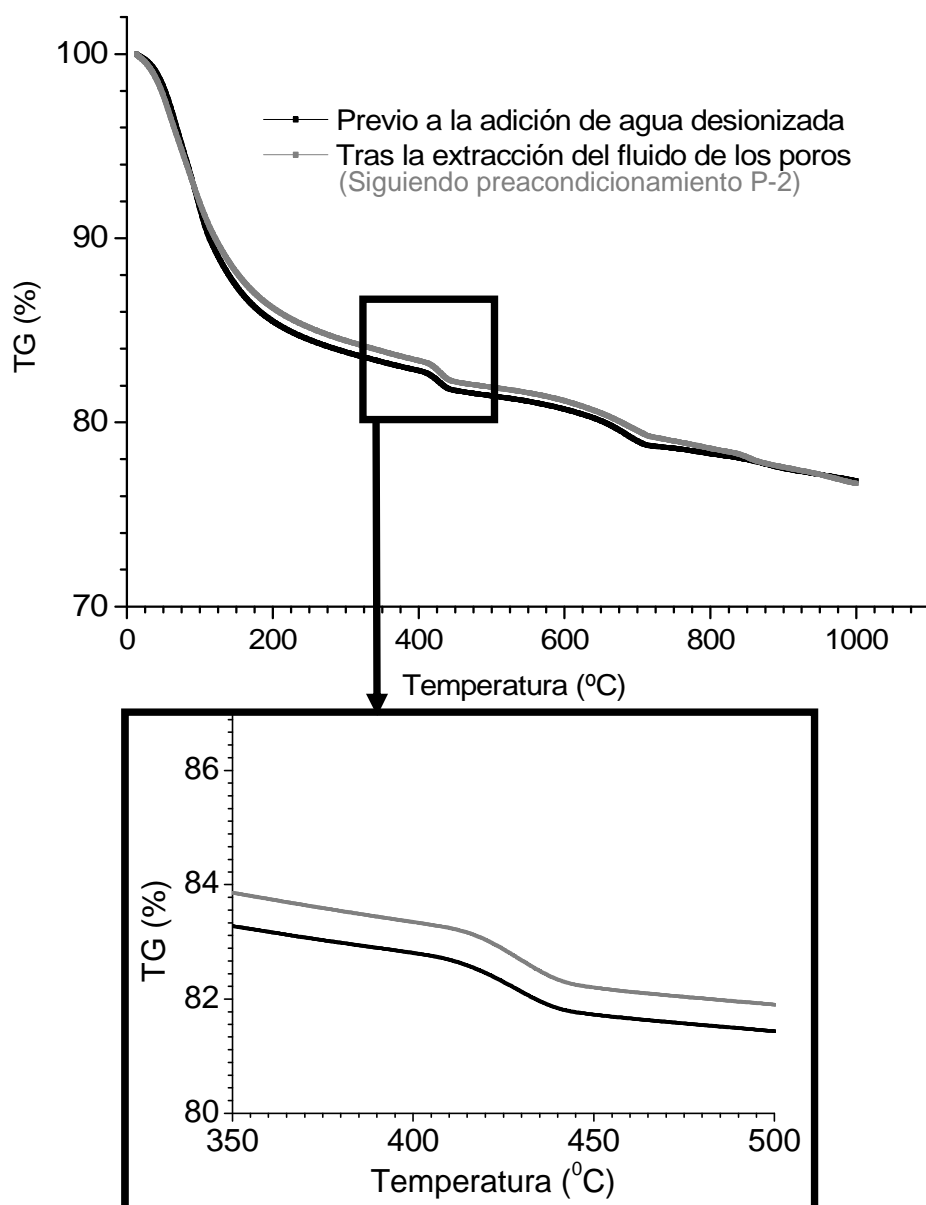


Figura IV.1-2. Comparación entre el análisis TG obtenido en una pasta de formulación B-40HS antes de la adición de agua desionizada y descarbonatada, y tras la extracción del fluido de los poros.

A la vista de estos resultados, se decidió que, a lo largo del presente estudio, las mediciones de pH realizadas empleando el método *Pore Fluid Expression* se llevaran a cabo sin añadir agua desionizada previo a la extracción de la fase acuosa pero, en caso de ser necesario, seguir el preacondicionamiento tipo P2, es decir, justo antes de la extracción de la fase acuosa añadir agua desionizada y descarbonatada a la muestra troceada, hasta que el aspecto del material fuera húmedo. Eso sí, el agua añadida debe ser medida con exactitud para, conocido el contenido en agua líquida de la muestra, al

medir la composición química de la solución de los poros determinar la concentración real de cada elemento.

Otra consideración que se puede realizar a la vista de los valores de pH presentados en la figura IV.1-1, es que en las pastas analizadas, el valor de pH está muy influenciado por la edad de las pastas de cemento de bajo pH, llegándose a encontrar variaciones de casi una unidad entre la primera semana y los tres meses de curado. Lógicamente, este comportamiento viene determinado por la evolución de la hidratación de las pastas de cemento de bajo pH, que también provoca modificaciones en la composición de su fase acuosa. Por tanto, parece evidente que para determinar el pH característico de la fase acuosa de una pasta de cemento de bajo pH, es recomendable medirlo a edades de curado avanzadas. Estos resultados llevan a proponer los 90 días de curado como edad de referencia. Sin embargo, este planteamiento se analizará más en profundidad en posteriores secciones del documento.

#### **IV.1.2- Medida directa del pH con electrodo vs. medida indirecta a partir del análisis de iones hidroxilo.**

Ciertos autores han puesto en evidencia que en ciertas ocasiones el valor de pH medido en un material base cemento difiere si la medida se realiza con un electrodo de pH o si, por el contrario, se analiza su contenido en iones  $\text{OH}^-$ , siendo normalmente inferior el valor obtenido empleando el electrodo [101]. Por ello, como se ha comentado en el apartado experimental, el pH de las pastas de cemento analizadas en esta parte del trabajo, se determinó tanto de modo directo (midiéndolo con un electrodo de pH introducido en la disolución extraída) como de una manera indirecta (a partir de la valoración de la concentración de iones hidroxilo presentes en la fase acuosa mediante valoración automática, y corrigiendo el dato obtenido considerando la cantidad de agua añadida durante el preacondicionamiento, en caso de haberse realizado tal preacondicionamiento). En la figura IV.1-3 se presenta una comparación del pH obtenido de ambos modos en varias de las pastas de cemento objeto de este estudio, que presentan valores de pH comprendidos entre 10.5 y 13. En ella se observa que el pH obtenido con ambas metodologías es muy similar, por lo que ambos métodos se han considerado igualmente válidos, si bien se corrobora que, en general, es mayor el pH obtenido de modo indirecto, como ha postulado *Tritthart* [101].

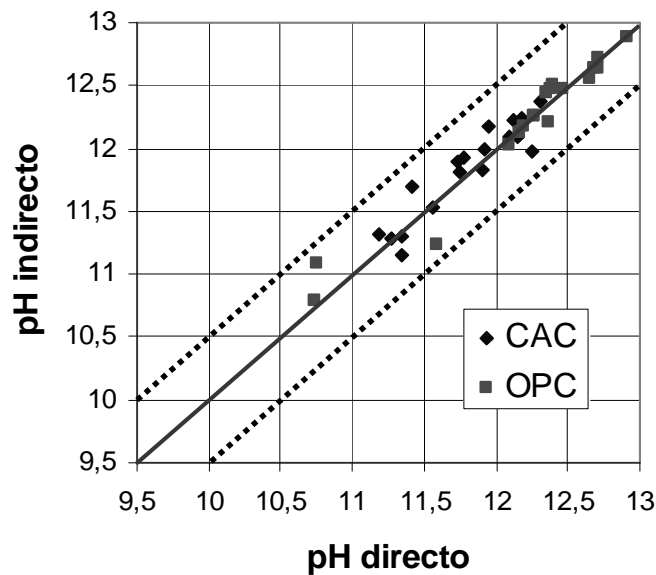


Figura IV.1-3. Comparación entre el pH obtenido midiendo directamente en la fase acuosa con electrodo de pH y el obtenido mediante valoración de  $\text{OH}^-$ .

#### IV.1.3- Calibración del método 1:1 de medida de pH.

El método de rutina definido en el apartado experimental se calibró comparándolo con el método de referencia (*Pore Fluid Expression*); concretamente se tuvo en cuenta el denominado pH directo (medido con el electrodo de pH), como se expone a continuación. Comparando los valores de pH obtenidos con el método de rutina propuesto en este estudio y los valores referencia de *pH directo*, presentados ambos en la figura IV.1-4 para distintas pastas de cemento, se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- En general, los valores de pH obtenidos mediante el método de rutina, son muy similares a los valores de *pH directo* obtenido mediante medida directa del pH de la fase acuosa extraída empleando el método de referencia. Por tanto, es factible emplear este método para analizar el pH de la fase acuosa de materiales base cemento de bajo pH.
- Los resultados obtenidos en las muestras basadas en OPC son más semejantes a los valores de *pH directo* que los obtenidos en las muestras basadas en CAC. Mientras que en el primer caso las diferencias entre ambos valores de pH suelen ser inferiores a 0.1 (y siempre  $<0.3$ ), en algunos casos de pastas de cemento basadas en CAC esta diferencia puede llegar a 0.4 puntos. Por ello, se puede concretar que en ambos tipos de cemento el



método desarrollado es muy útil para estudiar la evolución del pH de la fase acuosa de dichos materiales, pero en el caso de las pastas basadas en CAC sería aconsejable asegurar el valor de pH mediante la extracción de la fase acuosa a ciertas edades de curado (sobre todo a 90 días, que como se ha comentado se ha tomado como edad de referencia en el presente trabajo).

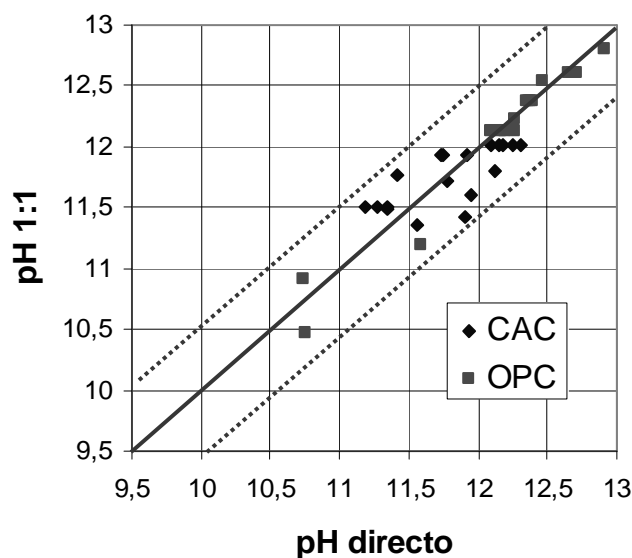


Figura IV.1-4. Comparación entre el pH obtenido midiendo directamente en la fase acuosa con electrodo de pH y el obtenido por el método 1:1.

#### Influencia de la relación “pasta molida:agua” en la medida de pH.

Previamente a la elección de la mezcla 1:1 como apropiada para la medición del pH de la solución de los poros de los materiales base cemento, se probaron tres relaciones “pasta molida:agua desionizada y descarbonatada” diferentes, debido a que en la literatura se encontraron diferencias en este sentido entre diferentes métodos de lixiviación “ex-situ” [50, 105-111]. Las relaciones (sólido:agua desionizada) probadas fueron: 1:1, 1:5 y 1:9, por ser representativas de las empleadas en los diferentes trabajos publicados en la literatura.

En la figura IV.1-5 se presentan los valores de pH de la fase acuosa de diferentes pastas de cemento medidos con las tres relaciones “pasta molida:agua desionizada y descarbonatada” probadas. En la gráfica de la izquierda se presentan los pHs medidos a 7 días de hidratación y en la de la derecha a 30 días. En ellas se evidencia que al

aumentar la cantidad de agua empleada, disminuye el valor de pH medido, y este fenómeno es independiente del tiempo de hidratación. Esto puede ser debido a que con relaciones superiores a la elegida en este estudio (1:1), se produce una dilución muy significativa de la fase acuosa del material base cemento, que genera medidas de pH inferiores a las reales.

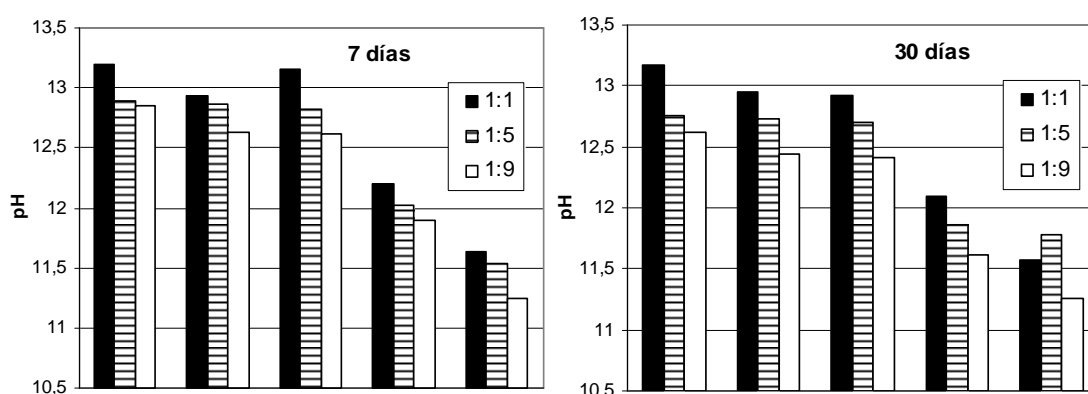


Figura IV.1-5. Comparación entre pHs 1:1, 1:5 y 1:9 a distintos tiempos de hidratación (izda.: 7 días, dcha.: 30 días).

Además, comparando los valores obtenidos con diferentes relaciones en la suspensión fabricada (en este caso 1:1 y 1:9) con los valores de referencia (medidos directamente en la fase acuosa extraída por la técnica del *Pore Fluid Expression*), se puede observar que los valores de pH que más se aproximan a los de referencia son los obtenidos empleando una relación 1:1. La figura IV.1-6 muestra estas comparaciones, para diferentes pastas de cemento tras 90 días de hidratación; las 7 primeras muestras corresponden a pastas de cemento basadas en CAC, y las 5 últimas (a la derecha del gráfico) a pastas basadas en OPC.

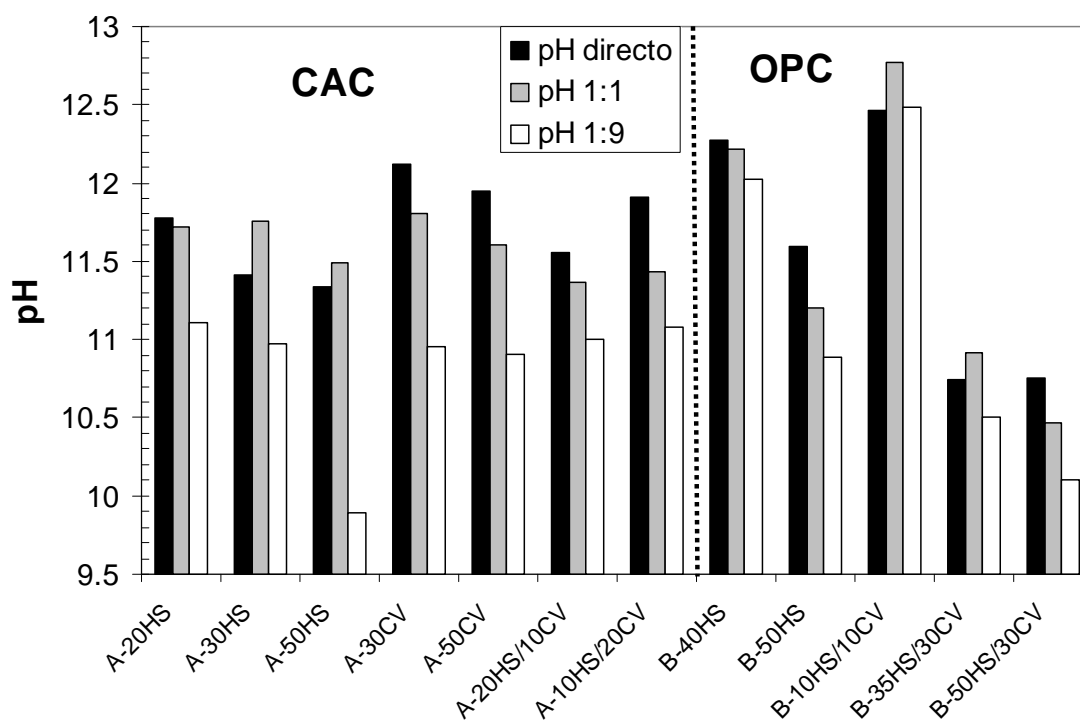


Figura IV.1-6. Comparación entre pH directo, 1:1 y 1:9 (izda.: muestras basadas en CAC, dcha.: muestras basadas en OPC).

En esta gráfica se sigue observando el fenómeno de dilución durante la medida al aumentar la cantidad de agua en la suspensión. Este fenómeno, que ocurre en todas las pastas evaluadas, es más significativo en aquellas formulaciones basadas en CAC. En la figura IV.1-6 se ve claramente que mientras las diferencias entre los valores de pH medidos no superan 0.5 unidades en las pastas de cemento basadas en OPC, pueden ser superiores a la unidad en las basadas en cemento de aluminato de calcio, sobre todo comparando el pH medido en la suspensión 1:9 con el pH directo del método de referencia. Por tanto, estas pruebas permitieron concluir que la relación sólido:solvente más apropiada para medir el pH de los materiales base cemento de bajo pH elaborados en el presente estudio, era 1:1.

#### Reproducibilidad de resultados con el método 1:1 desarrollado.

Lógicamente, cualquiera que fuera el método de medida del pH de la fase acuosa empleado, la reproducibilidad de los valores obtenidos resulta esencial. Por ello, en la figura IV.1-7 se comparan, como ejemplo, tres medidas de pH de fase acuosa de las dos pastas de referencia (sin adición mineral) y de dos pastas de cemento de bajo pH, una

basada en CAC y la otra en OPC, a distintas edades de hidratación. En dicha figura se aprecia claramente que los valores de pH obtenidos para cada una de las pastas de cemento a cada edad de hidratación son prácticamente idénticos, con una diferencia del orden o inferior al error que puede ser asociado al electrodo de medida ( $\pm 0.1$  unidades de pH), por lo que la reproducibilidad del método está asegurada. Pese a ello, todos los datos de pH de fase acuosa analizados con el método 1:1 presentados en este estudio, hacen referencia al valor medio de tres medidas simultáneas obtenidas para cada pasta de cemento a la edad de hidratación determinada en cada momento.

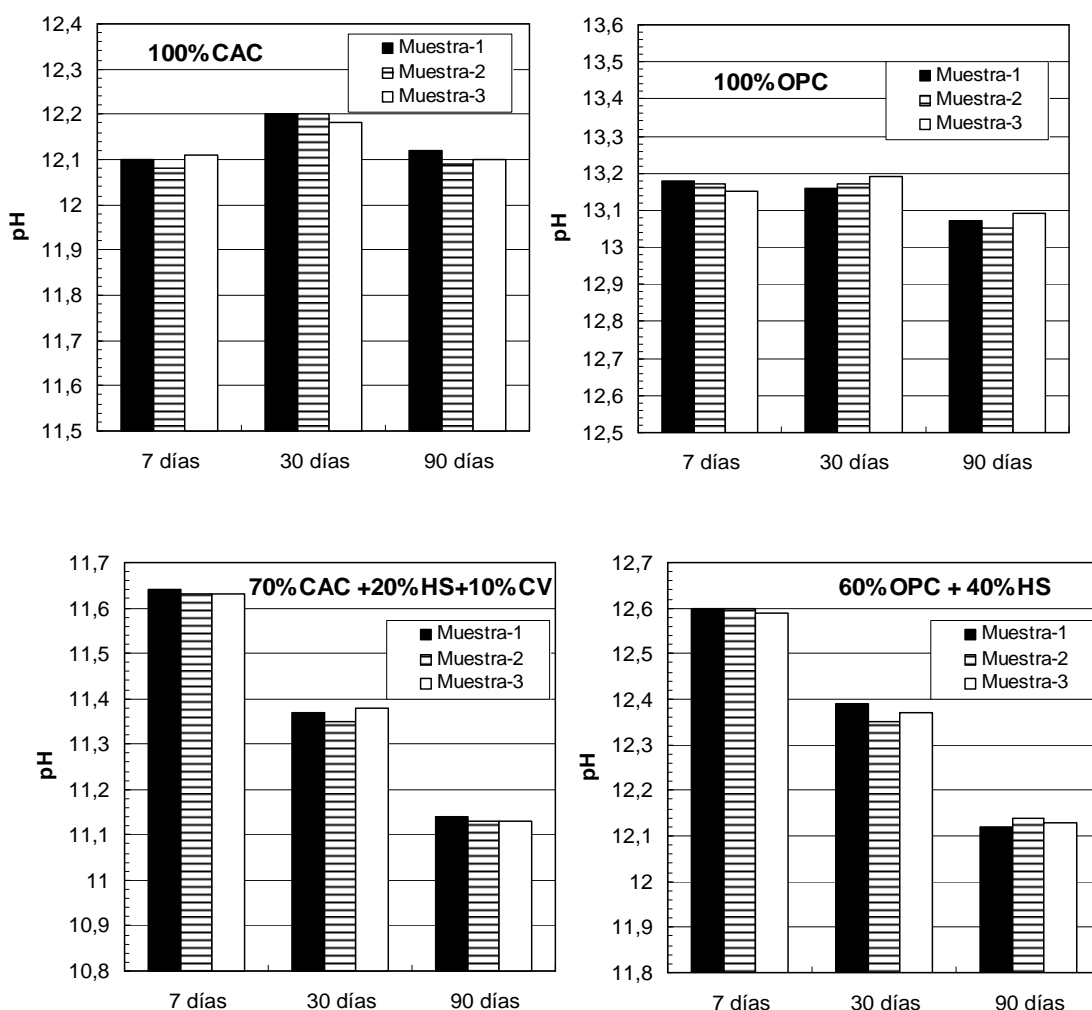


Figura IV.1-7. Reproducibilidad de los valores de pH obtenidos con el método 1:1.

Otro aspecto a destacar, analizando los resultados de la figura IV.1-7, es que la reproducibilidad del método 1:1 parece independiente del tipo de cemento, así como de la cantidad de adición mineral empleada, lo que resultaba muy importante para el

presente estudio, en el cual se plantea analizar el pH de la fase acuosa de una gran variedad de formulaciones base cemento, con diversas proporciones de adición.

Por último, es destacable que la reproducibilidad y la precisión del método optimizado en este trabajo ha quedado de manifiesto en diferentes tipos de materiales de bajo pH [130].

#### Influencia de la atmósfera de nitrógeno en la medida del pH.

Como se ha mencionado anteriormente, la medida del pH por el método 1:1 se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno para evitar la carbonatación de las muestras y, de este modo, evitar la medida de pHs erróneos, inferiores al valor real de la muestra. Sin embargo, también se analizó si el medir el pH de esta mezcla “pasta molida:agua” en atmósfera normal, modificaba el valor del pH. Como se puede apreciar en la figura IV.1-8, en la que se presentan los valores de pH de la fase acuosa en ocho pastas diferentes (4 basadas en CAC y 4 en OPC), medidos en atmósfera de nitrógeno y en ausencia de la misma, ambos valores son prácticamente iguales, por lo que parece evidente que el escaso tiempo de duración del ensayo permite realizar las medidas en atmósfera normal sin que la muestra se carbonate y, por tanto, se vea modificado su valor de pH. De hecho, las diferencias entre los pHs medidos en atmósfera normal y aquellos medidos en atmósfera de nitrógeno son inferiores al error de medida del electrodo empleado (incluso inferiores a  $\pm 0.05$  unidades de pH) en todos los casos evaluados.

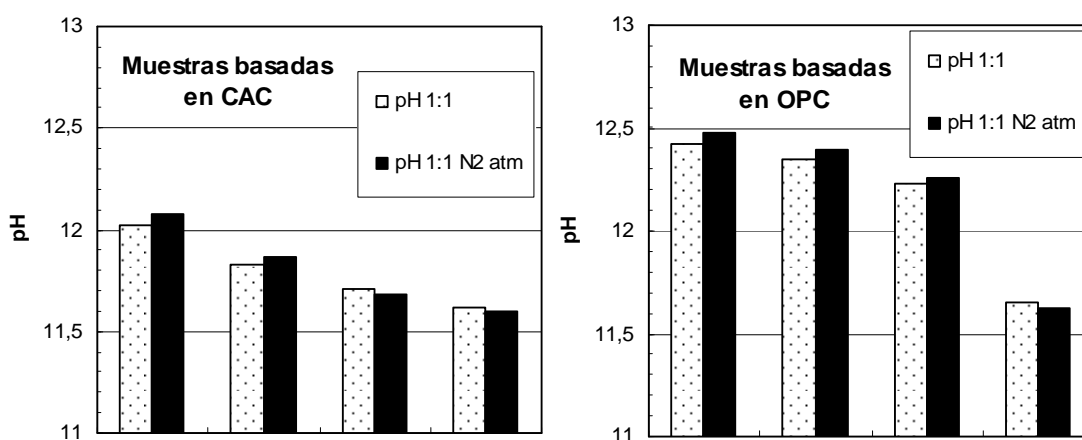


Figura IV.1-8. Comparación entre pHs 1:1 medidos en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera normal.

#### **IV.2- Estudio de la composición de la fase acuosa de las pastas de cemento.**

El método 1:1, dados los buenos resultados obtenidos (presentados en la sección anterior), se empleó para estudiar la evolución del pH de la solución de los poros de las pastas de cemento desarrolladas a lo largo del estudio, desde los 2 días hasta los 2 años de hidratación. Además, a los 90 días y los dos años de curado, se analizó la composición química de un total de 12 formulaciones de bajo pH, 7 basadas en CAC y 5 en OPC, y de las dos pastas sin adición mineral (A-Ref y B-Ref). La elección de dichas formulaciones se debió a que, de entre todas las desarrolladas, se consideraron apropiadas para elaborar materiales base cemento de bajo pH (morteros y hormigones), teniendo en cuenta no sólo los valores de pH medidos en el fluido de sus poros con el método 1:1, sino los porcentajes y combinaciones de adiciones minerales empleados (de modo que se tratara de una muestra suficientemente representativa del total). Se consideraron representativas del conjunto de formulaciones desarrolladas ya que se seleccionaron pastas tanto binarias como ternarias de ambas familias de cementos (CAC y OPC), empleando las adiciones minerales más aptas en cada caso. Dado que, obviamente, el pH de la fase acuosa era el parámetro fundamental para ser consideradas dentro de esta categoría, las formulaciones de bajo pH seleccionadas presentaban un pH en su fase acuosa cercano o inferior a 12 a los 90 días de curado.

Como en este estudio se han analizado dos familias diferentes de cementos, primeramente se presentan los resultados obtenidos en las pastas basadas en CAC y, posteriormente, los de las basadas en OPC.

##### **IV.2.1- Evolución del pH del fluido de los poros de las pastas basadas en CAC.**

En las figuras IV.2-1, IV.2-2 y IV.2-3 se presenta la evolución del pH de la solución de los poros de las pastas de cemento elaboradas utilizando como cemento base el CAC, medidas con el método 1:1. En ellas se muestran los valores obtenidos a los 2, 7, 30 y 90 días de curado: en la figura IV.2-1 los valores correspondientes a la muestra de referencia y a las pastas binarias con humo de sílice, en la figura IV.2-2 los de las pastas binarias con cenizas volantes y en la figura IV.2.3 los valores correspondientes a la muestra de referencia y a las pastas ternarias (con HS y CV).

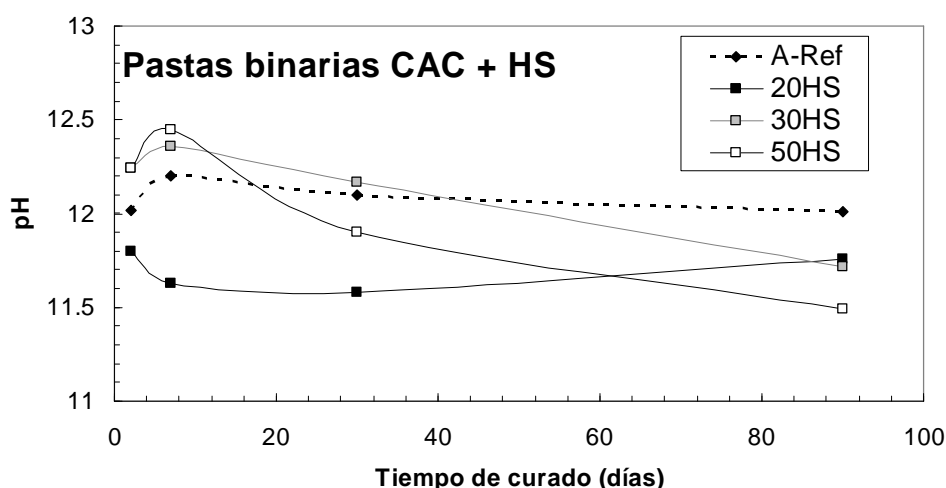


Figura IV.2-1. Evolución del pH en las mezclas binarias basadas en CAC con HS.

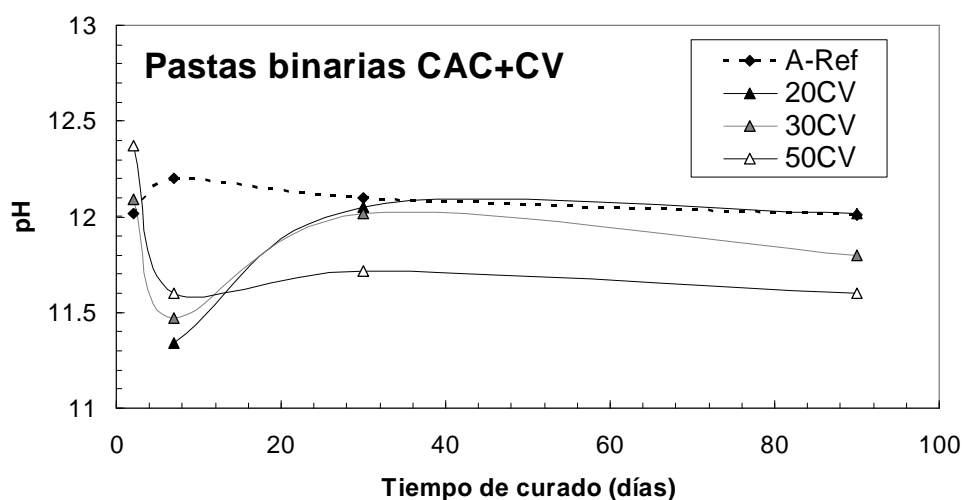


Figura IV.2-2. Evolución del pH en las mezclas binarias basadas en CAC con CV.

Con respecto a la mezcla compuesta únicamente por CAC (A-Ref), atendiendo a las figuras IV.2-1, IV.2-2 y IV.2-3, se aprecia claramente que el cemento de aluminato de calcio presenta variaciones pequeñas de pH con la edad de hidratación, mostrando valores entre 12.3 y 12 hasta los 90 días de curado, valores dentro del rango definido por *Goñi et al.* [72] para este tipo de cementos. Sin embargo, en las pastas de CAC con adiciones minerales, aunque el comportamiento no es homogéneo en todos los casos, en general se aprecia una disminución progresiva del pH, si bien en muchos casos el valor de pH a los 30 y los 90 días de hidratación es muy semejante, por lo que parece existir una estabilización a edades tempranas. Por tanto, parece que la inclusión de adiciones minerales (HS y CV) disminuye en cierta manera el pH respecto a la pasta de referencia, llegando a valores inferiores a 12 a los 90 días de hidratación en todos los casos, e incluso inferiores a 11.5 en varias pastas. Dado que, como se verá en el apartado IV.3,

las pastas con adiciones minerales evolucionan hacia fases hidratadas diferentes (matrices de aluminosilicatos cálcicos) respecto a la pasta de referencia (aluminatos y aluminatos cálcicos), es lógico atribuir el menor pH observado en las pastas con adiciones minerales a esta diferenciación en la composición de las fases sólidas.

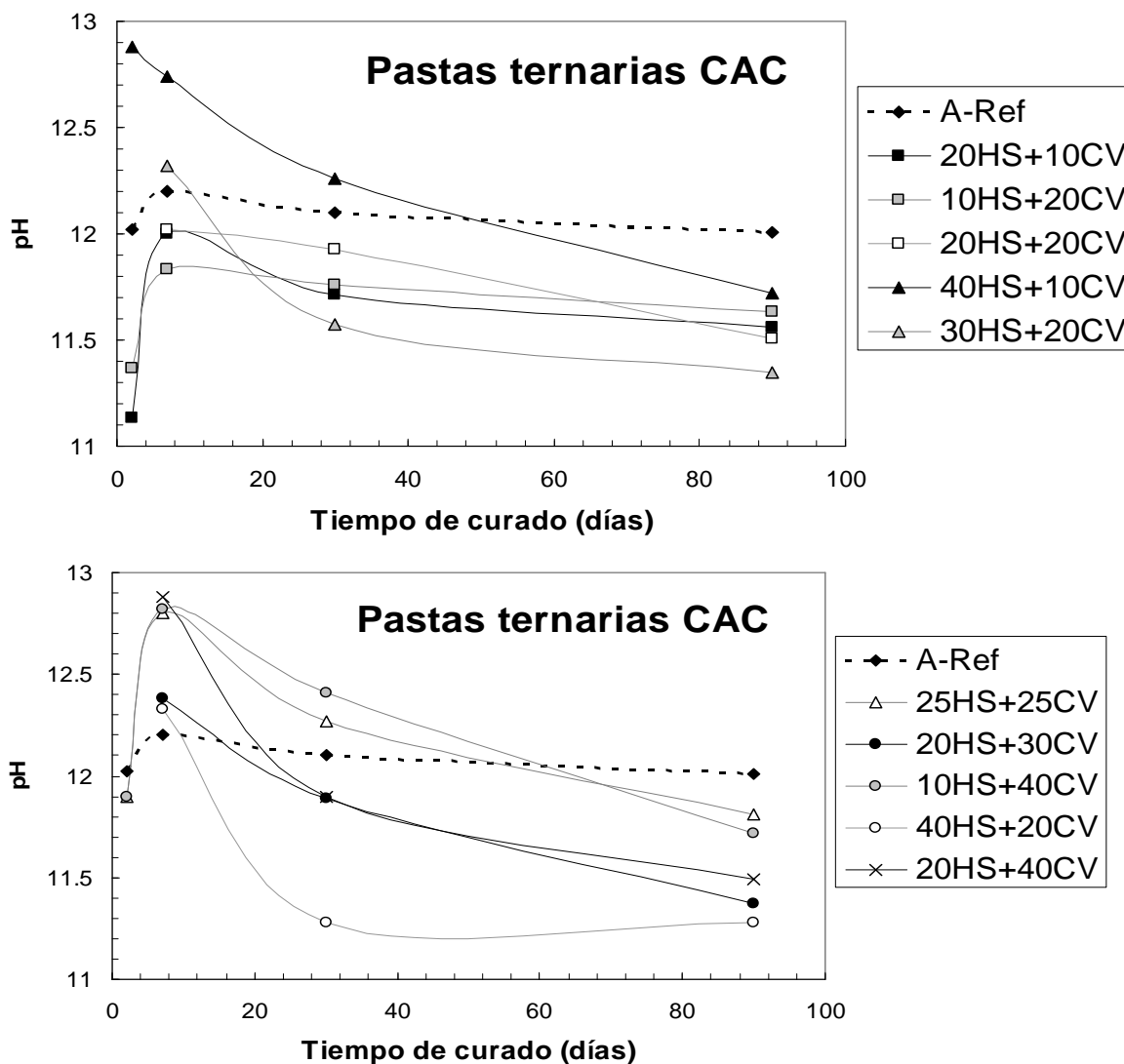


Figura IV.2-3. Evolución del pH en las mezclas ternarias basadas en CAC.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que parece que en las primeras edades de hidratación (2, 7 y 30 días), existe una gran dispersión entre los pHs de las diferentes pastas elaboradas; sin embargo, tras 90 días de hidratación esta dispersión disminuye y, exceptuando algunas formulaciones ternarias con contenidos totales de adición iguales o superiores al 50%, el resto de las pastas con HS y/o CV presentaban valores de pH en su fase acuosa entre 12 y 11.5. Además, se concluye de este estudio que la adición de humo de sílice y cenizas volantes al CAC no desciende drásticamente el pH de los poros, como lo hace en el caso del OPC, tal y como se verá en el siguiente apartado.



En la figura IV.2-4 se presenta la variación del pH de la solución de los poros en función del contenido en adición mineral para las muestras binarias, a los 90 días de hidratación. Parece evidente que con ambos tipos de adiciones minerales, elevados contenidos de las mismas disminuyen el pH de la fase acuosa. Esto concuerda con la diferenciación en la composición de las fases sólidas mencionada anteriormente y que se explicará en detalle en la sección IV.3, donde se muestra que un mayor porcentaje en adición mineral, provoca una mayor presencia de fases hidratadas inexistentes en la pasta sin adiciones. Sin embargo, mientras que con el humo de sílice ya se observa cierta disminución del pH con un 20% de adición mineral, en el caso de las CV el descenso no se produce hasta el 30% de reemplazo.

Hay que decir también que, para todos los porcentajes de adición mineral analizados, el HS generaba un descenso en el pH de la fase acuosa superior al producido por la CV, sobre todo para el 20% de adición, lo que puede estar relacionado con el mayor contenido en sílice que presenta esta adición mineral, que genera un aumento del contenido en fases sólidas diferentes a los hidratos típicos de un CAC, como se expondrá en el siguiente apartado.

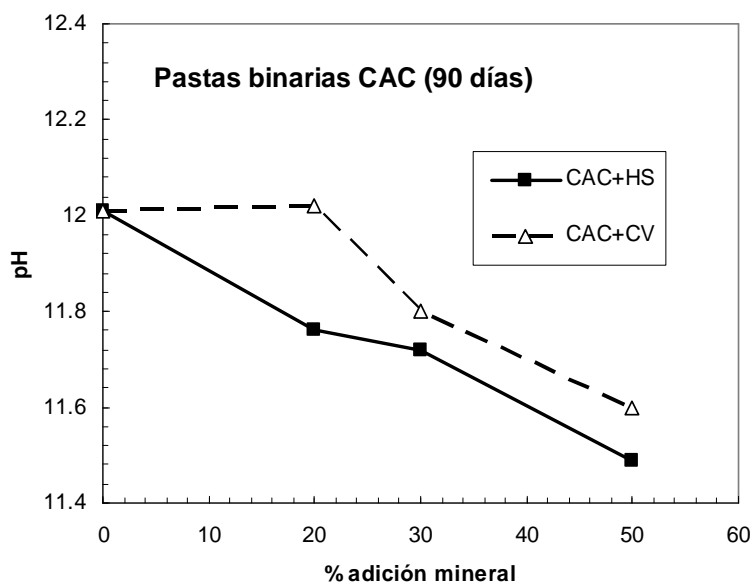


Figura IV.2-4. Evolución del pH en las pastas binarias basadas en CAC en función del contenido en adición mineral.

Respecto a las formulaciones ternarias basadas en CAC con HS y CV, igualmente se observó que el aumento en contenido total en adición mineral (humo de sílice más cenizas volantes) no provocaba un descenso evidente del pH, si bien en todos los casos el valor obtenido era inferior al de la pasta de referencia. En la figura IV.2-5 se representa, para las pastas ternarias, el valor de pH en función del contenido en  $\text{SiO}_2$  de la formulación, y si bien se aprecia una ligera tendencia de disminución del pH a medida que aumenta el contenido en  $\text{SiO}_2$ , esta no es muy marcada. Por ello, dado que contenidos en adición mineral muy elevados (por encima del 40%) pueden reducir las prestaciones mecánicas de los materiales base cemento fabricados a partir de estas formulaciones, debido en parte al aumento en la relación agua/cemento que se produciría para obtener una adecuada trabajabilidad [86], se minimizarían de este modo los posibles beneficios obtenidos en la disminución del proceso de conversión. Por ello, parece que en el caso de las muestras basadas en CAC, no se deberían introducir porcentajes de adición superiores al 30-40%, dado que la reducción de pH obtenida puede que no compense la pérdida de propiedades mecánicas que pueda llevar asociada. En el caso de estas muestras ternarias hay que mencionar que el valor de pH de la fase acuosa de las pastas de cemento con un 30% de contenido total en adiciones minerales, tras 90 días de curado, era muy semejante al de las pastas con mayor contenido en adición mineral (del 60%).

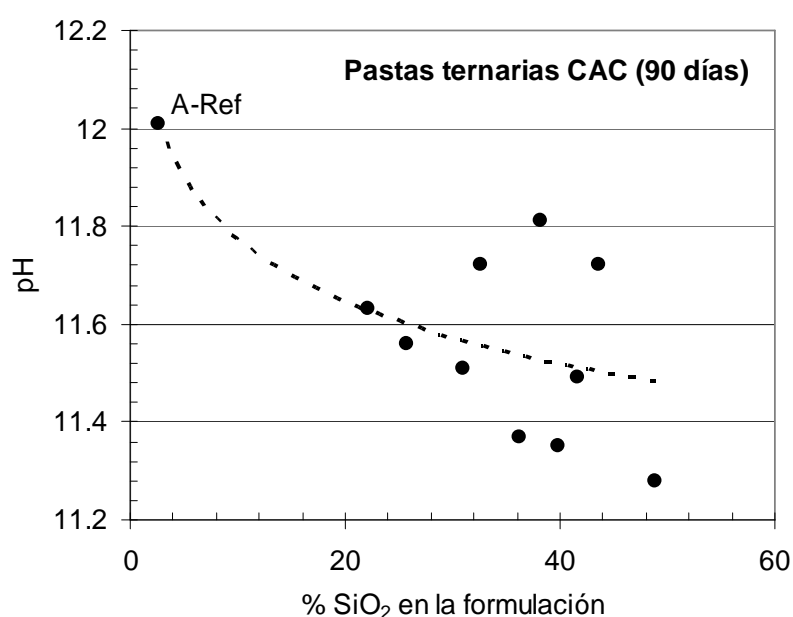


Figura IV.2-5. Evolución del pH en las pastas ternarias basadas en CAC en función del contenido en  $\text{SiO}_2$  presente en la formulación base cemento.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que la inclusión de adiciones minerales con elevado contenido en sílice, aunque disminuye el valor del pH del fluido de los poros de estos materiales, no lo hace de forma drástica. Además, parece existir cierta relación entre el contenido total en sílice introducido en la formulación de las pastas y la disminución del valor de pH.

Una vez considerados los resultados de pH obtenidos hasta los 90 días, se analizó cómo evolucionaba el pH de estas pastas de cemento a edades de hidratación superiores. En la figura IV.2-6 se muestra la evolución del pH del fluido de los poros hasta los dos años en pastas de cemento basadas en CAC.

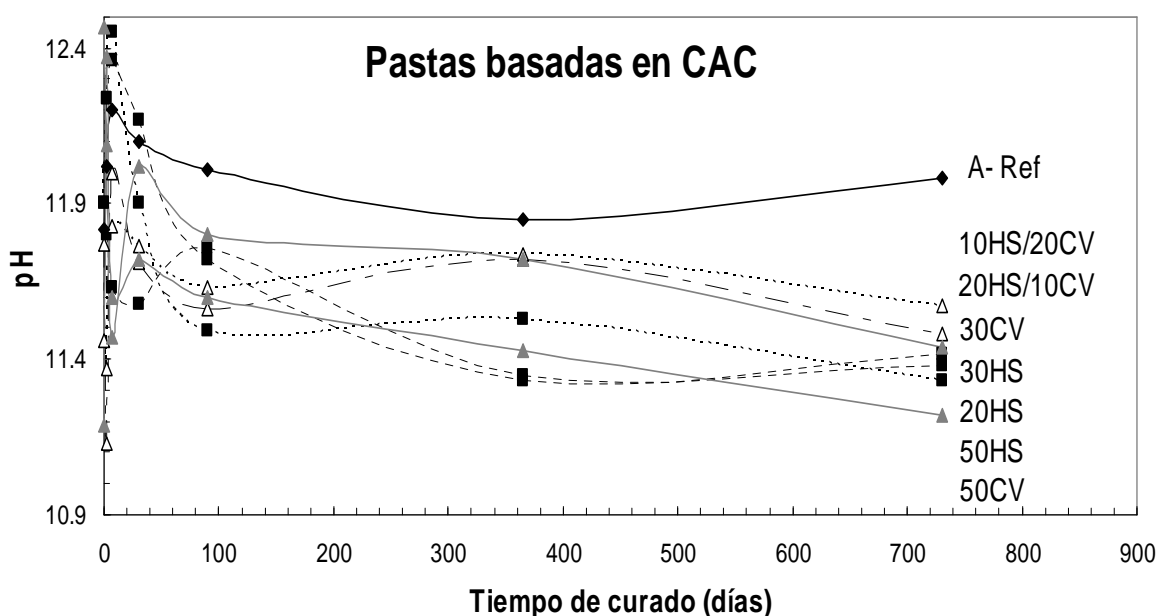


Figura IV.2-6. Evolución del pH en pastas basadas en CAC hasta los 2 años de hidratación.

Estos resultados a largo plazo muestran claramente que la estabilidad del valor del pH de la solución de los poros de las pastas de cemento de bajo pH analizadas es bastante significativa tras los 90 días de curado. En las pastas de bajo pH basadas en CAC la mayor variabilidad ocurre en las muestras con CV y aquella con un 20% de HS, siendo el valor de pH a los 2 años casi 0.4 puntos inferior al obtenido a los 90 días de curado, mientras que en la pasta sin adición mineral el valor de pH se mantiene prácticamente inalterado.

Parece, por tanto, que en las pastas de bajo pH basadas en CAC, desde los 90 días a los 2 años de hidratación, se pueden generar ciertas modificaciones en sus fases sólidas que conlleven a una variación del pH del fluido de sus poros, sobre todo en aquellas pastas con un menor contenido en SiO<sub>2</sub> (<25%), mientras que en las pastas con un mayor contenido en este compuesto parece que las reacciones de los hidratos iniciales con la sílice (procedente de las adiciones minerales) es más rápida y eficaz, si bien el contenido de SiO<sub>2</sub> necesario varía en función de su naturaleza cristalina que, como ya se ha indicado, depende de la adición mineral empleada. Esta hipótesis también debe ser contrastada con los resultados presentados en la sección IV.3.1.

Los resultados referentes a la composición química y el pH del fluido de los poros de las pastas de cemento a los 90 días y a los dos años de curado, medidos en la solución extraída mediante el método *Pore Fluid Expression*, se muestran en la tabla IV.2-1.

Tabla IV.2-1. Composición química de la solución de los poros. Pastas basadas en CAC.

Muestra	Tiempo	pH	Composición química (mg/l)					
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
A-Ref	90 días	12.25	285	626	22.6	ND	321	10.4
	2 años	11.98	32.4	45.9	168	ND	109	23.7
A-20HS	90 días	11.78	455	524	14.0	ND	112	154
	2 años	11.38	41.0	47.9	95.9	ND	149	27.9
A-30HS	90 días	11.41	418	468	1.99	ND	75.8	205
	2 años	11.42	60.26	5.58	117	ND	89.9	74.4
A-50HS	90 días	11.34	282	179	1.87	ND	42.1	48.3
	2 años	11.33	47.4	1.31	104	ND	48.4	44.4
A-30CV	90 días	12.12	497	1550	1.91	ND	116	9.03
	2 años	11.44	42.8	62.1	68.9	ND	144	41.9
A-50CV	90 días	11.95	278	908	15.5	ND	80.3	15.1
	2 años	11.22	54.1	81.2	78.0	ND	91.5	36.4
A-20HS/ 10CV	90 días	11.56	296	425	20.1	ND	137	12.6
	2 años	11.64	24.2	40.2	176	ND	210	24.0
A-10HS/ 20CV	90 días	11.91	354	711	19.1	ND	124	7.59
	2 años	11.67	27.9	53.7	73.8	ND	97.8	33.9

Primeramente cabe destacar que los valores de pH obtenidos corroboran los presentados anteriormente (determinados empleando el método 1:1). En referencia a la composición del fluido de los poros de estas pastas, como primer dato significativo se puede apuntar que, a pesar de que las adiciones minerales incorporan más álcalis a las mezclas que el cemento base empleado, sobre todo las cenizas volantes, la concentración total de

álcalis en la solución de los poros es similar o incluso menor en las mezclas de bajo pH que en la pasta de referencia, en casi todos los casos, lo que podría estar asociado a una retención de los mismos en las matrices hidratadas de estas pastas. Además, esta disminución es aún más notoria a los dos años de hidratación, donde se ve una disminución drástica del contenido en álcalis con respecto al contenido medido a los 90 días de curado.

Destaca también que los datos de pH obtenidos empleando el método de referencia, confirman la estabilidad en cuanto a valor de pH de las pastas con mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  en su composición, presentando valores prácticamente idénticos a los 90 días y a los 2 años. Cabe señalar que el calcio presenta valores inferiores en las mezclas con adición mineral si bien se observa un proceso de descalcificación con el tiempo en todos los casos. Este proceso de descalcificación podría venir asociado a la incorporación de los álcalis en las matrices hidratadas del cemento. Además, este contenido en calcio parece disminuir al aumentar la proporción de adición de humo de sílice. El silicio, del mismo modo que en la mezcla de referencia (A-Ref), está en una concentración inferior a 10 mg/l, por lo que la cantidad de silicio introducida con las adiciones minerales no parece pasar a la solución de los poros, sino que formará parte de las matrices hidratadas formadas y/o permanecerá en las partículas de HS y/o CV. Los contenidos en Al en las pastas con adición mineral son similares o inferiores a los obtenidos en la pasta de referencia y parecen más bajos cuanto mayor es el porcentaje de adición mineral empleado y, por tanto, mayor el contenido en  $\text{SiO}_2$  de la pasta de cemento; cabe suponer que esto irá asociado a la naturaleza de los aluminatos o aluminosilicatos formados en cada uno de los casos.

#### **IV.2.2- Evolución del pH del fluido de los poros de las pastas basadas en OPC.**

En la figura IV.2-7 se muestra la evolución del pH con el tiempo de hidratación de las pastas binarias de cemento basadas en OPC y HS o CV, y en la figura IV.2-8 la de las pastas binarias con ESC. En los primeros días de hidratación se observa que todos los pHs de fase acuosa están por encima de 12.5, valores muy similares al presentado por la pasta de referencia, y por encima de los presentados por las pastas basadas en CAC. Además, durante las primeras edades de hidratación el pH puede ser incluso superior en las pastas con adición mineral, aspecto ya observado por *Larbi et al.* [71], puesto que como se comentará más extensamente en la sección IV.3.2, la inclusión de adiciones minerales puede aumentar la velocidad de hidratación de la pasta de cemento durante los primeros días.

Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de hidratación, se ve claramente que en las pastas binarias basadas en OPC con HS, va disminuyendo el pH de la solución de sus poros, siendo cercano a 11.5 en aquella con un porcentaje de adición superior (50%). No obstante, ni con un 50% de reemplazo, la adición de escorias de horno alto o de cenizas volantes consigue disminuir el pH de la solución de los poros a valores aceptables para el objetivo de este estudio, ni siquiera a los 90 días de hidratación. En la figura IV.2-8 se confirma que el aumento progresivo del contenido en escorias no disminuye significativamente el valor del pH a los 90 días, obteniéndose valores de pH casi idénticos con 20, 30 y 50% de reemplazo de cemento por ESC. Por ello, estas adiciones (CV y ESC) no se consideraron apropiadas para desarrollar formulaciones binarias junto con el OPC que permitan obtener materiales de bajo pH. Respecto a las pastas binarias con adición de humo de sílice, tal y como se observa en la figura IV.2-6, es necesario un porcentaje de reemplazo del 40% o superior para obtener valores cercanos o inferiores a 12 tras 90 días de hidratación. Estos resultados concuerdan con los publicados por *Mihara et al.* [131] en los que se determinaba que grandes cantidades de HS (> 40%) reducían el valor de pH de un modo apreciable.

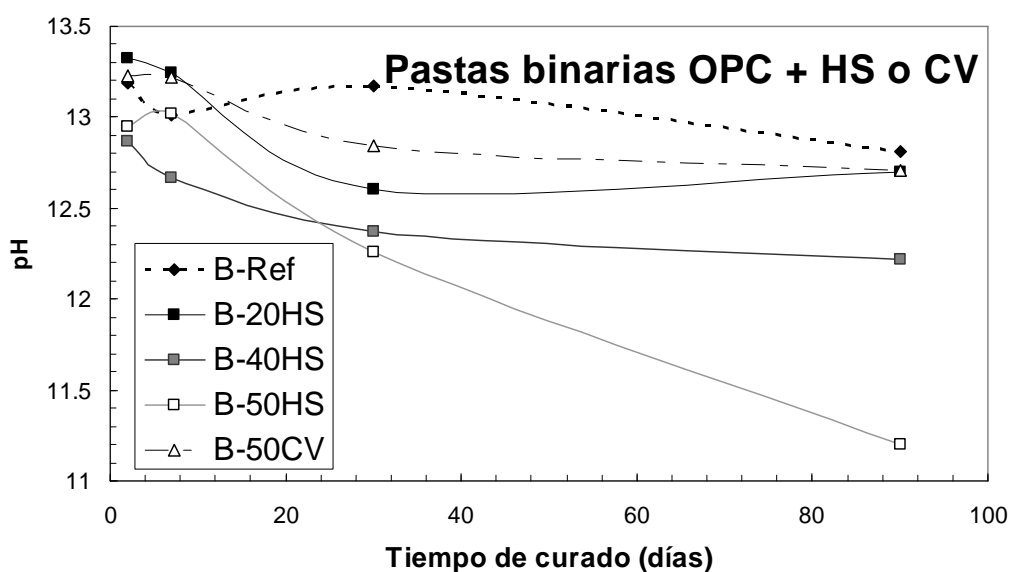


Figura IV.2-7. Evolución del pH en las pastas binarias basadas en OPC +HS y OPC+CV.

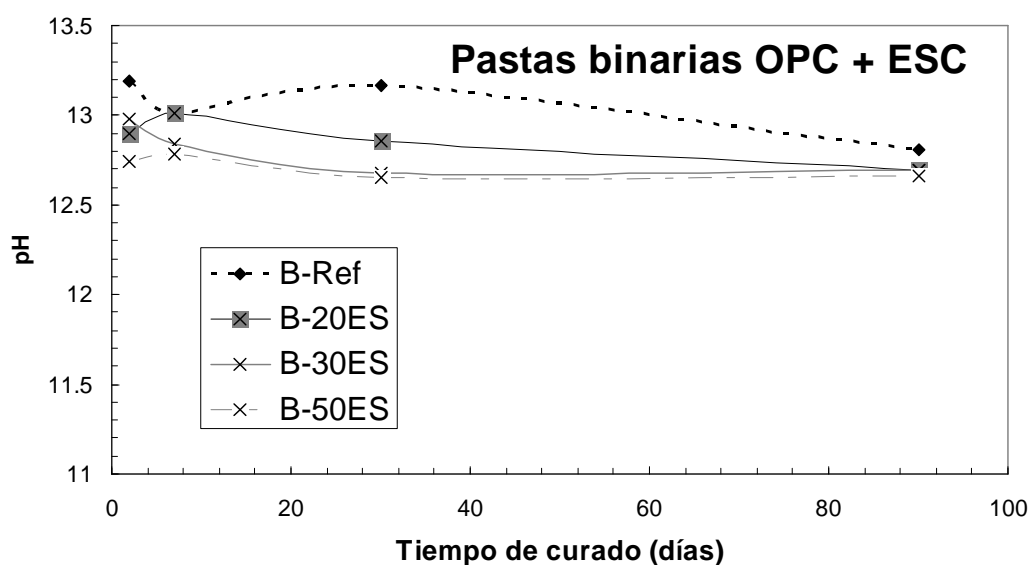


Figura IV.2-8. Evolución del pH en las pastas binarias basadas en OPC+ESC.

En cuanto a las pastas ternarias basadas en OPC, la evolución de los valores de pH de la fase acuosa con el tiempo de hidratación se presenta en las figuras IV.2-9 y IV.2-10, en la primera los pertenecientes a las basadas en OPC+HS+CV y en la segunda los medidos en las pastas compuestas por OPC+HS+ESC. Es destacable la consecución de valores de pH inferiores a 11 en las pastas ternarias con HS y CV con mayor porcentaje de reemplazo, mientras que las otras tres presentan un pH a los 90 días prácticamente igual al de la pasta de referencia. Por otro lado, al observar la figura IV.2-9 es evidente que, si bien todas las pastas probadas presentan un valor inferior a la pasta de referencia,

la disminución en el pH en las pastas ternarias con HS y ESC viene asociada a un mayor contenido en humo de sílice, mientras que el efecto en el pH del contenido en escorias es menos significativo.

Es cierto que las CV también son menos efectivas en la disminución del pH en estas combinaciones ternarias que el HS puesto que se puede observar que, en pastas con contenidos de reemplazo similares (B-20HS/40CV y B-35HS/30CV), es el mayor contenido en HS el que provoca una drástica disminución del pH (de 1.5 unidades); sin embargo presentan unas propiedades sinérgicas a este respecto junto con el HS más interesantes que las mostradas por las ESC.

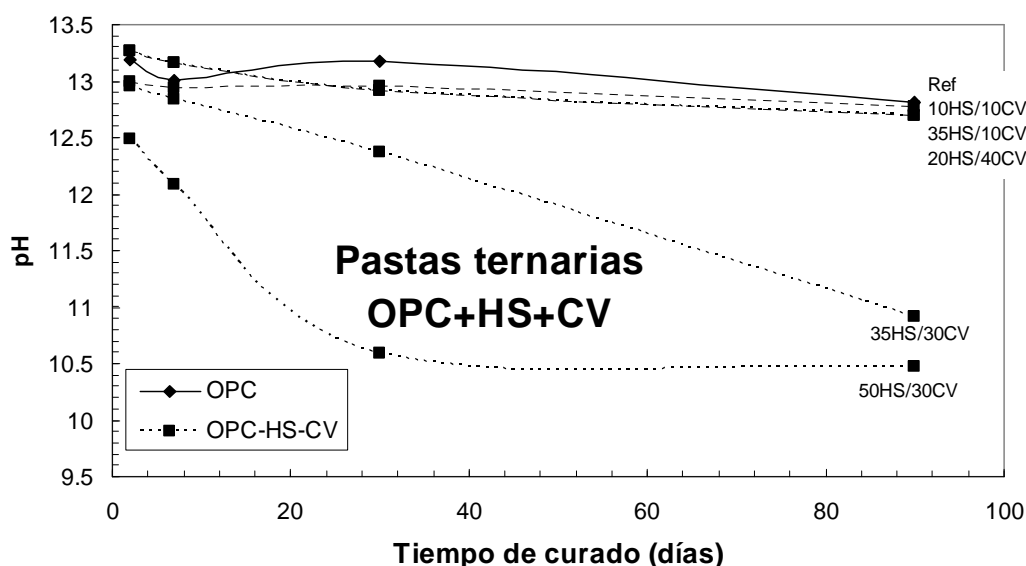


Figura IV.2-9. Evolución del pH en las pastas ternarias basadas en OPC+HS+CV.



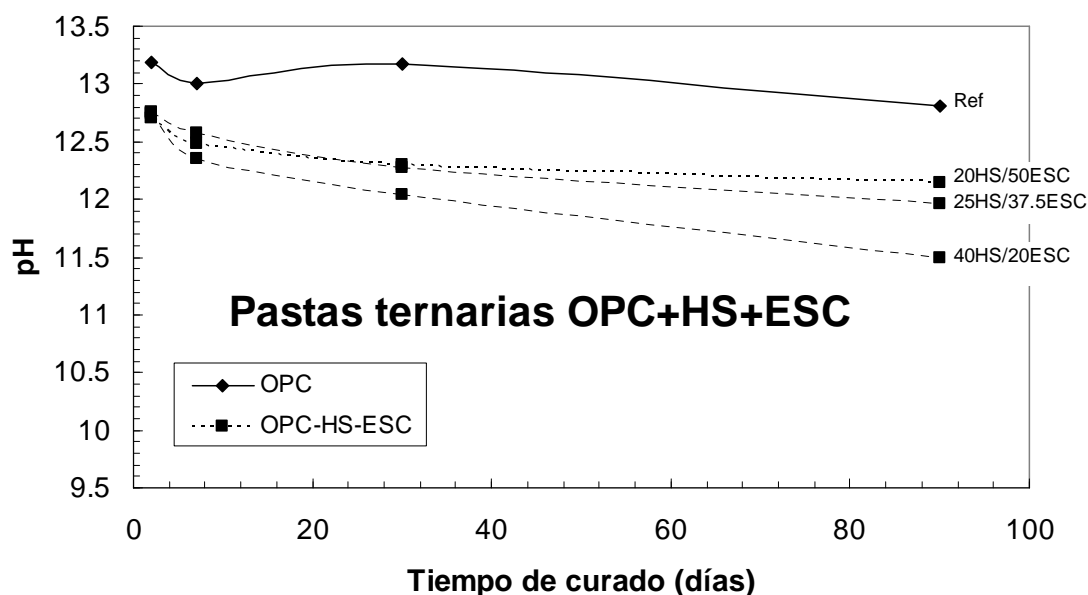


Figura IV.2-10. Evolución del pH en las pastas ternarias basadas en OPC+HS+ESC.

En la figura IV.2-11 se representa la relación existente entre el contenido en sílice presente en las formulaciones base cemento OPC y el pH de las pastas de cemento fabricadas con las mismas a los 90 días de curado. En este caso, a diferencia de lo que ocurre con las pastas basadas en CAC, el valor de pH obtenido a los 90 días de curado es claramente dependiente del porcentaje de sílice existente en la formulación, siendo el pH menor cuanto mayor es este porcentaje. De hecho, la relación existente es casi lineal. La explicación a este fenómeno se presenta en la sección IV.3, pero atendiendo a estos resultados se explica que el HS sea la adición que disminuya más significativamente el valor de pH, debido a estar compuesta casi exclusivamente por  $\text{SiO}_2$ . A esto también hay que unirle el hecho de que, tal y como se ha detectado en los DRX mostrados en el apartado experimental, el HS es una adición de estructura mucho más amorfa que las ESC y las CV, y de menor tamaño de partícula, por lo que su reactividad será superior.

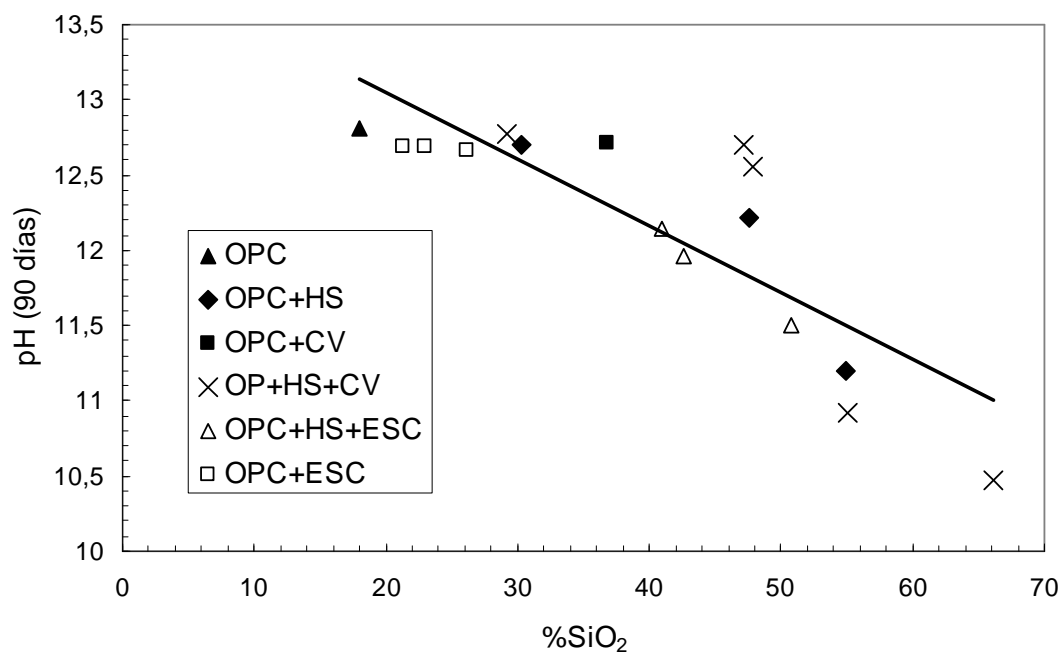


Figura IV.2-11. Relación entre el pH en las pastas basadas en OPC en función del contenido en SiO<sub>2</sub> presente en la formulación base cemento.

Respecto a los valores de pH obtenidos a edades más largas de hidratación, la figura IV.2-12 muestra la evolución del pH del fluido de los poros hasta los dos años en pastas de cemento basadas en OPC.

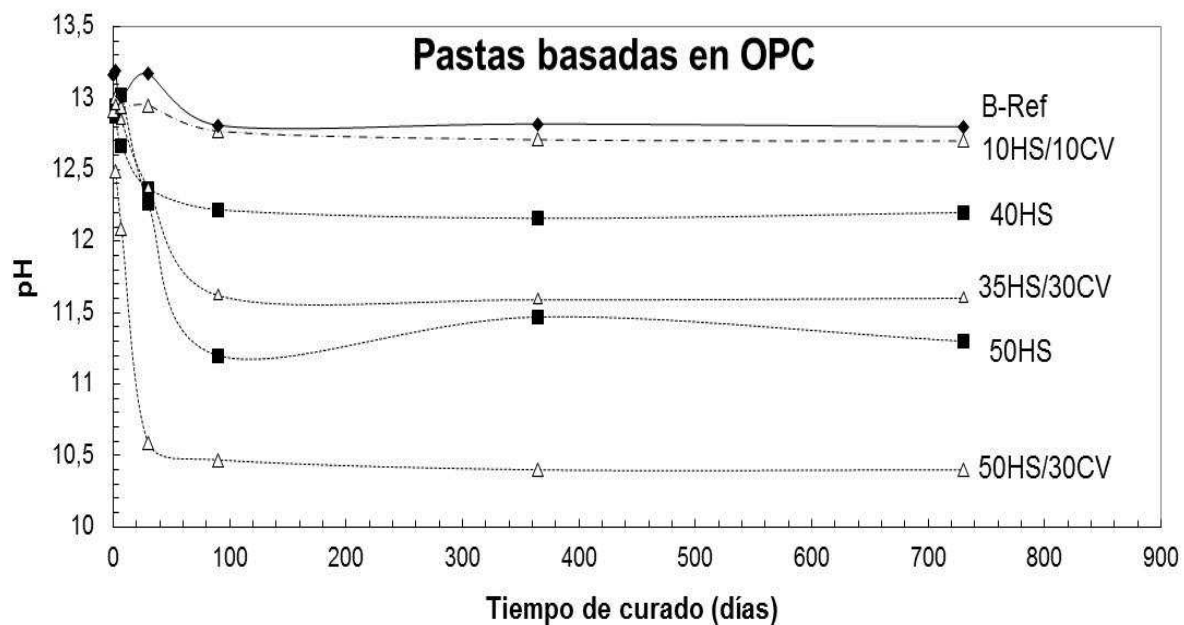


Figura IV.2-12. Evolución del pH en pastas basadas en OPC hasta los 2 años de hidratación.

Los resultados obtenidos indican una elevada estabilidad del valor del pH de la solución de los poros de las pastas de cemento de bajo pH basadas en OPC, más significativa aún que la mostrada por las pastas basadas en CAC (ver figura IV.2-6). Al igual que en la pasta de referencia (B-Ref), el valor de pH de las pastas basadas en OPC con adiciones minerales, se mantiene estable desde los 90 días de curado hasta los dos años. Por tanto, parece que en las pastas de bajo pH basadas en OPC el descenso drástico en el valor de pH se produce durante los primeros 90 días, por lo que es muy probable que sea este período en el que se produzcan las reacciones puzolánicas, hipótesis que debe ser contrastada con los resultados obtenidos en el análisis de la evolución de las fases sólidas de estas pastas, resultados que se presentan en la siguiente sección (IV.3.2).

La tabla IV.2-2 presenta los resultados referentes a la composición química y el pH del fluido de los poros de las pastas de cemento a los 90 días y a los dos años de curado, medidos en la solución extraída mediante el método *Pore Fluid Expression*. De nuevo, destaca el hecho de que los valores de pH obtenidos prácticamente coinciden con los medidos empleando el método 1:1, corroborando la viabilidad de empleo del método de rutina puesto a punto en este estudio.

Tabla IV.2-2. Composición química de la solución de los poros. Pastas basadas en OPC.

Muestra	Tiempo	pH	Composición química (mg/l)					
			Na	K	Ca	S	Al	SO <sub>4</sub>
B-Ref	90 días	12.9	603	2130	474	1.23	ND	12.8
	2 años	12.8	200	561	709	ND	0.34	24.5
B-40HS	90 días	12.2	120	322	612	9.82	ND	84.4
	2 años	12.2	26.2	29.8	329	ND	5.40	67.5
B-50HS	90 días	11.2	165	369	651	60.3	ND	2180
	2 años	11.3	58.3	51.9	462	1.45	0.89	1080
B-10HS/ 10CV	90 días	12.6	118	459	690	ND	ND	31.6
	2 años	12.7	84.6	305	684	ND	0.94	32.6
B-35HS/ 30CV	90 días	11.2	175	388	486	48.0	ND	182
	2 años	11.6	81.0	78.8	296	17.2	0.89	608
B-50HS/ 30CV	90 días	10.5	221	219	1210	72.3	ND	3100
	2 años	10.4	100	251	506	97.6	ND	1680

Con respecto a la composición del fluido de los poros de estas pastas, destaca de nuevo la posible retención de álcalis en los productos de hidratación de las mezclas de bajo pH. Como ocurría en las pastas basadas en CAC con adiciones minerales (ver tabla IV.2-1), a pesar de que las adiciones minerales introducen más álcalis en la formulación

que el OPC, principalmente las CV, la concentración total de álcalis en la solución de los poros es muy inferior en las pastas de bajo pH que en la de referencia.

Con relación al contenido en calcio, este es superior en las muestras de bajo pH (con respecto a la pasta sin adición mineral) a los 90 días de hidratación, pero disminuye al aumentar la edad de curado, situándose a los 2 años en valores inferiores a los de la pasta de referencia. Esto irá asociado al menor contenido de portlandita (hidróxido cálcico) que se espera en las pastas de bajo pH y, por tanto, a la menor disponibilidad de calcio fácilmente soluble, así como a la formación de geles C-S-H con incorporación de aluminio en su composición, como se comenta a continuación en la sección IV.3.2. Es muy significativo también el aumento del contenido en sulfatos en las pastas con menores valores de pH en el fluido de sus poros, así como el incremento del contenido en silicio, el cual se supone que procede principalmente de las adiciones minerales empleadas.

Por último, señalar que en la pasta fabricada con un 50% de CAC y un 50% de OPC se midieron valores de pH en la solución de sus poros entre 12.8 y 12.5 durante los primeros 90 días de hidratación.

#### **IV.3- Estudio de la composición y evolución de las fases sólidas de las pastas de cemento de bajo pH.**

En el presente apartado se muestran las modificaciones que genera la introducción de elevados contenidos de adiciones minerales ricas en sílice, necesarias para el desarrollo de cementos de bajo pH, en los materiales base cemento, tanto desde las fases iniciales de hidratación hasta edades avanzadas (2 años). Dado que se han analizado dos familias de cementos, en los que se generan fases sólidas claramente diferenciadas, en esta sección los resultados se presentan divididos en dos partes. En primer lugar, se muestran los resultados referentes a los cementos de bajo pH basados en CAC, en los que la introducción de las adiciones minerales persigue dos objetivos: disminuir el pH de la fase acuosa y controlar el proceso de conversión, siendo éste último el más significativo. En segundo lugar, se muestran los resultados obtenidos en las pastas de cemento basadas en OPC, en los que la introducción de las adiciones minerales está básicamente enfocada a la disminución del pH del fluido de los poros hasta alcanzar el límite aceptable de  $\text{pH} \leq 11$  en el material final.

En esta sección se presentan aquellos resultados más relevantes que mejor definen las conclusiones extraídas del análisis realizado.

##### **IV.3.1- Modificaciones generadas en pastas basadas en CAC como consecuencia de la inclusión de adiciones minerales ricas en sílice. Evolución en el tiempo.**

Si bien en la anterior sección se ha determinado que el pH de pastas de cemento basadas en CAC disminuye solo ligeramente con la inclusión de adiciones minerales con elevado contenido en sílice, ya se ha señalado en la introducción que esta inclusión tiene además la finalidad de controlar el indeseado proceso de conversión que pueden padecer los materiales fabricados con este cemento. Durante este proceso de conversión, los productos cristalinos formados inicialmente ( $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) son sustituidos por hidratos estables de mayor densidad y menor volumen, tanto la fase cúbica ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), denominada hidrogranate o hidrogrossular, como el hidróxido de aluminio, conocido como gibbsita ( $\text{AH}_3$ ), produciéndose una liberación de agua [78-82], aunque la gibbsita también se forma desde el inicio de la hidratación a partir de los anhidros del cemento de aluminato de calcio.

En este apartado se muestran las modificaciones generadas en las pastas de cemento basadas en CAC al introducir HS y/o CV en su composición, así como la evolución que sufren los hidratos formados con el tiempo. Los resultados obtenidos se presentan divididos considerando cada una de las técnicas de caracterización empleadas en el estudio, comenzando por el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) de las muestras y continuando por los resultados de DRX, FT-MIR y FT-NIR, RMN y BSEM con microanálisis EDX. Se hace hincapié en los resultados obtenidos durante los primeros 90 días de hidratación, por ser el período de tiempo donde tienen lugar las modificaciones más significativas, si bien también se muestran los resultados obtenidos hasta los dos años de hidratación. Para concluir, considerando los resultados obtenidos utilizando las distintas técnicas, se proponen y esquematizan los procesos de hidratación que tienen lugar en estos cementos basados en CAC en presencia de adiciones minerales, complementando los mecanismos definidos en la literatura por diversos autores [84-92].

#### *Análisis térmico diferenciales y termogravimétricos ATD/ATG.*

Desde los primeros días de hidratación, atendiendo a los análisis ATD/ATG llevados a cabo, se observan modificaciones significativas entre la pasta de referencia y las pastas de cementos de bajo pH (CAC + adiciones minerales), si bien estas modificaciones van siendo más evidentes cuanto mayor es el contenido total de sílice que tenga la formulación de cemento y al avanzar el tiempo de hidratación. La figura IV.3-1 muestra, como ejemplo, las curvas DTA de las pasta de referencia (A-Ref) y cinco pastas binarias con aumento progresivo del porcentaje de adición mineral empleado, tres de ellas con humo de sílice (A-20HS, A-30HS y A-50HS) y dos con cenizas volantes (A-30CV y A-50CV), a los 2, 7 y 30 días de hidratación. En los gráficos de esta figura se señala el valor de temperatura (en °C) indicativo de cada una de las bandas o picos endotérmicos que aparecen.

Como complemento a las gráficas, aunque la cuantificación (e incluso la identificación) de los diferentes componentes en estas mezclas tan complejas resulta complicada empleando análisis termogravimétricos, debido a los solapamientos de los procesos de deshidratación y descarbonatación que se exponen a continuación, en la tabla IV.3-1 se

muestra una estimación de la evolución del contenido en las fases sólidas mayoritarias de estas pastas de cemento desde los 2 días de hidratación hasta los 90, pues, como se define en los siguientes párrafos, a edades más largas la estabilidad de los hidratos formados es más elevada y su contenido no varía significativamente. En realidad, en la tabla no se muestra el contenido porcentual de cada uno de los compuestos sino la pérdida porcentual asociada a los procesos de deshidratación y/o descarbonatación de cada uno de ellos, puesto que algunos de los hidratos que se forman en estas pastas presentan una estequiometría compleja que no permite la cuantificación exacta de su contenido. Sin embargo, los valores presentados dan una idea general bastante apropiada de la diferente evolución que tienen estas fases en presencia o no de adiciones minerales.

En la pasta sin adición mineral, ya desde edades tempranas, se aprecian dos picos endotérmicos mayoritarios, entre 220-280°C, y 270-350°C, indicativos de que los componentes principales de esta pasta son la gibbsita ( $\text{AH}_3$ ) y el  $\text{C}_3\text{AH}_6$  [129, 133-134], lo que constata la existencia del fenómeno de conversión, si bien a los 30 días de curado aún existen pequeñas trazas de los hidratos hexagonales iniciales  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (picos endotérmicos alrededor de 140°C). Existe además cierta variación en el contenido relativo de las fases no hexagonales; mientras que a edades tempranas la cantidad de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  es superior a la de gibbsita, a los 30 días de curado el hidróxido de aluminio parece ser el componente mayoritario de esta muestra.

En el caso de las pastas con adición mineral, durante los primeros 30 días, los mayores efectos endotérmicos pueden ser atribuidos a la deshidratación de gel de alúmina (fundamentalmente hidróxido de aluminio amorfo,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), los aluminatos cálcicos hidratados iniciales  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , la fase gibbsita (hidróxido de aluminio cristalino,  $\text{AH}_3$ ) y picos endotérmicos propios de fases carbonatadas.

Una banda ancha en el rango de temperatura 60–120°C en las muestras que tienen adición mineral indica la presencia de un mayor contenido de agua combinada asociado al incremento de la cantidad de gel de alúmina y otros hidratos minerales. El pico inicial sobre los ~90°C es representativo del gel de alúmina [129, 132],  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , el cual no se aprecia en la muestra de referencia, lo que indica una menor cristalinidad de las pastas con adición mineral, en relación a la pasta A-Ref. El pico endotérmico alrededor

de 135°C se atribuye a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hexagonales,  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$ . El contenido en estas fases (ver tabla IV.3-1) es superior en las pastas con adición mineral que en la de referencia, hecho que se puede relacionar con la deceleración o el control del proceso de conversión, si bien en estas pastas con HS y/o CV, el contenido en estas fases hexagonales iniciales también va disminuyendo con el tiempo de curado, pero en este caso, en vez de formarse el hidrogranate ( $C_3AH_6$ ), va aumentando la presencia de miembros hidratados de la solución sólida grossular-hidrogrossular ( $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ ) con incorporación de silicio en su composición.

Tabla IV.3-1. Pérdida porcentual de peso asociada a cada fase sólida presente en pastas base CAC desde los 2 a los 90 días de hidratación.

Muestra	A-Ref				A-20HS				A-30HS			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (80-120°C) [129,132]	1	0.5	1.2	0.4	1.87	1.99	3.19	0.71	1.96	1.99	2.64	1.24
$CAH_{10} - C_2AH_8$ (120-200°C) [129-133]	1.19	0.98	0.96	0.70	4.94	5.59	5.2	1.69	4.78	5.59	4.66	2.18
$AH_3$ (220-280°C) [130-133]	6.67	7.09	9.18	7.73	5.19	5.43	5.15	5.16	4.79	5.43	4.84	4.53
$C_3AH_6$ or $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ (280-350°C) [129-133]	8.01	6.99	3.91	5.28	1.01	0.84	0.85	5.99	0.92	0.84	1.29	5.72
Carbonatos (660-725°C) [89,129]	0.32	1.29	4.40	6.39	0.48	0.97	2.1	1.6	0.49	0.97	1.96	1.22
Muestra	A-50HS				A-30CV				A-50CV			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (80-120°C) [129,132]	2.28	1.89	2.28	1.12	2.19	1.35	1.75	0.48	2.36	1.70	1.94	1.06
$CAH_{10} - C_2AH_8$ (120-200°C) [129-133]	4.77	4.69	4.94	2.55	4.99	5.29	4.79	1.12	5.25	4.82	4.50	1.98
$AH_3$ (220-280°C) [130-133]	3.26	3.08	2.96	3.69	6.20	6.72	5.56	5.23	3.24	3.73	3.16	3.96
$C_3AH_6$ or $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ (280-350°C) [129-133]	0.61	0.53	0.63	0.72	1.60	1.13	1.41	6.62	0.91	0.84	0.85	5.36
Carbonatos (660-725°C) [89,129]	0.32	0.7	0.62	2.79	0.19	0.69	2.44	1.05	0.16	0.53	2.31	1.19



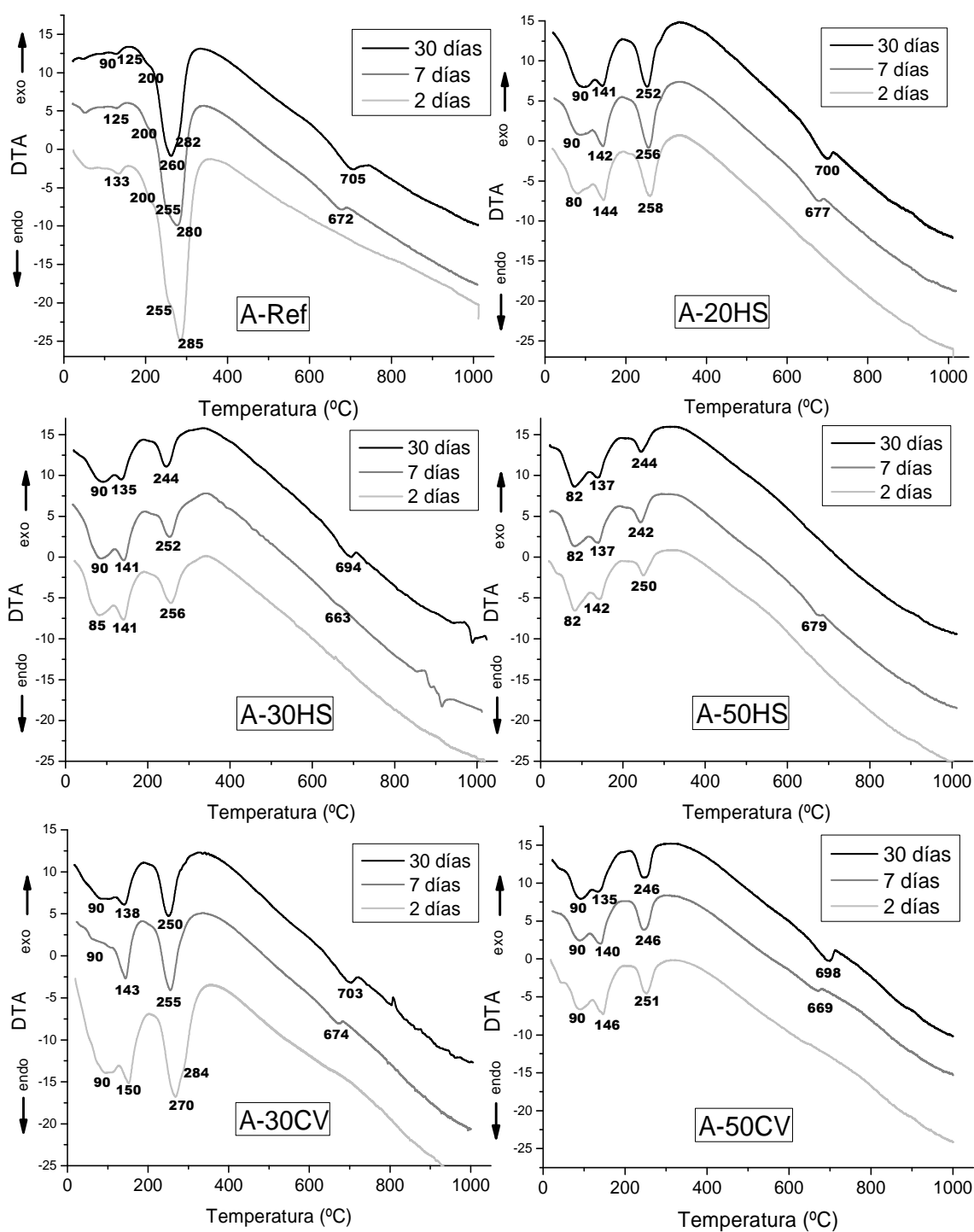


Figura IV.3-1. DTAs de las pasta A-Ref y de pastas binarias con diferente contenido en HS o CV, a los 2, 7 y 30 días de hidratación.

Los picos endotérmicos en el rango 220-350°C indican la existencia de estos miembros de la serie sólida  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ , con  $x$ : 0 a 3 (siendo  $x=3$  en el hidrogranate) [129, 132, 133]. En las pastas con adición se definen estos compuestos en lugar del  $C_3AH_6$  puro porque la introducción de silicio en la estructura del  $C_3AH_6$  y la disminución del grado de cristalinidad produce un desplazamiento de los efectos endotérmicos de estas fases y

su solapamiento con el de la gibbsita, como se aprecia en la figura IV.3-1, en la que se puede ver que en las pastas con adición de HS o CV no se pueden distinguir dos efectos endotérmicos en este rango de temperaturas, al contrario de lo que ocurre en la pasta de referencia (A-Ref), en la que se reconocen fácilmente los dos efectos, el de la gibbsita y el del hidrogranate. En la pasta A-30CV, que es la que presenta un menor contenido total en sílice (18%) de entre las cinco pastas de bajo pH mostradas en el gráfico, sí se aprecian los dos efectos endotérmicos comentados (si bien sus efectos se solapan al avanzar la hidratación), lo que evidencia que en esta pasta sigue habiendo  $C_3AH_6$ , e indica que si se emplea esta adición mineral (CV) se necesitan mayores porcentajes de adición ( y de sílice total en la formulación) para controlar el proceso de conversión, ya que es con un 50% de CV (29%  $SiO_2$  en formulación) cuando no se detecta el pico endotérmico propio y único del hidrogranate, mientras que al emplear humo de sílice, con un contenido del 20% (20.5%  $SiO_2$  en formulación) ya no se aprecian los dos efectos endotérmicos gibbsita-hidrogranate.

En general, los carbonatos presentes en estas pastas de bajo pH a los 7 días de curado muestran su efecto endotérmico a los 670°C, mientras que a los 30 días este efecto aparece a un rango de temperatura mayor. Este hecho se puede relacionar con la presencia de diferentes tipos de carbonatos así como diferentes contenidos o grados de cristalinidad.

Observando la tabla IV.3-1, se puede percibir el aumento de la amorficidad en las pastas con adición mineral, ya que, en todas las edades de hidratación, el contenido en gel de alúmina es muy inferior en la pasta de referencia. Además, la pérdida de masa asociada a esta fase aluminosa amorfa aumenta al incrementarse el contenido en adición mineral de la formulación, indicando la formación de compuestos aluminatos hidratados menos cristalinos. También en todas las pastas con adición mineral se puede observar una disminución del contenido en gibbsita con el aumento del contenido en adición mineral en la formulación base cemento. Este descenso de la gibbsita se puede atribuir al control de las reacciones de conversión ya que, si se estuvieran llevando a cabo, el contenido en gibbsita debería aumentar con la edad de hidratación, pues es uno de los productos generados en las reacciones de conversión. Obviamente, en este descenso del contenido de gibbsita al aumentar el porcentaje de adición mineral empleado también influye el hecho de que la cantidad de CAC a hidratar es inferior, siendo esta influencia más

significativa a edades tempranas de hidratación donde la presencia de anhidros de las adiciones minerales es más elevada.

Otro aspecto a destacar es que, incluso a edades iniciales de hidratación, el contenido en hidratos hexagonales es superior en las muestras con HS o CV en su composición. Obviando la existencia de reacciones adicionales, dada la mayor cantidad de cemento disponible presente en la pasta de referencia, el contenido en hidratos hexagonales iniciales debería ser mayor en ella, pero no es así. Además, es remarcable que en la pasta con un mayor contenido de sílice en su composición (A-50HS), el contenido en hidratos hexagonales es superior al de miembros de la solución sólida  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ . Ambos aspectos constatan aún más la deceleración en las reacciones de conversión de los hidratos hexagonales al aumentar el contenido en sílice dentro de la formulación base cemento.

El comportamiento a edades mayores de las pastas basadas en CAC sigue las mismas pautas comentadas hasta ahora, tal y como se aprecia en la figura IV.3-2, en la que se muestran los ATDs obtenidos en la pasta de referencia y en cinco pastas de bajo pH (con un contenido en adición mineral superior al 30%) tras un año de hidratación.

En esta figura IV.3-2 se manifiesta de nuevo la mayor amorficidad de las pastas con adición mineral (también tras un año de hidratación) ya que siguen presentando un importante contenido en gel de alúmina, mientras que en la pasta de referencia los hidratos de aluminio se encuentran fundamentalmente en forma de gibbsita. Además, mientras que en la pasta de referencia se observan claramente los dos efectos endotérmicos mayoritarios entre 220-280°C y 270-350°C, correspondientes a la gibbsita ( $AlH_3$ ) y al hidrogranate ( $C_3AH_6$ ), respectivamente, en las pastas con adición mineral se observa un único efecto, lo que confirma la presencia de miembros de la serie sólida  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$  (y gibbsita). Además, dado que este solapamiento de efectos o picos ya se apreciaba a los 30 días de curado, parece que los aluminosilicatos cálcicos formados en las pastas con adición mineral, indicativos del control del proceso de conversión, son estables en el tiempo y no se transforman en la fase cúbica hidrogranate. Cabe destacar que en la pasta con un 30% de CV, sigue apareciendo incluso tras el año de hidratación un hombro endotérmico a 295°C, aunque de escasa magnitud, correspondiente a la presencia inequívoca de hidrogranate, por lo que parece que este porcentaje de adición

de CV (18% SiO<sub>2</sub> en formulación) no es suficiente para evitar totalmente la formación de esta fase cúbica, si bien su contenido se ve muy disminuido con respecto al detectado en la pasta de referencia y, además, también es menor que el detectado en la misma pasta tras 90 días de hidratación. Estos ligeros cambios microestructurales observados en las pastas con menor contenido de sílice en su composición (pastas con CV y con bajo contenido en HS) de los 90 días al año de hidratación, concuerdan con la mayor variabilidad en la evolución de los valores de pH observada en estas pastas (ver figura IV.2-6). Evidentemente el pH de la solución de los poros es dependiente de los productos de hidratación formados por lo que, modificaciones generadas en los mismos, deben llevar asociados cambios en la composición química de esta solución y, por tanto, en el pH, como se ha detectado.

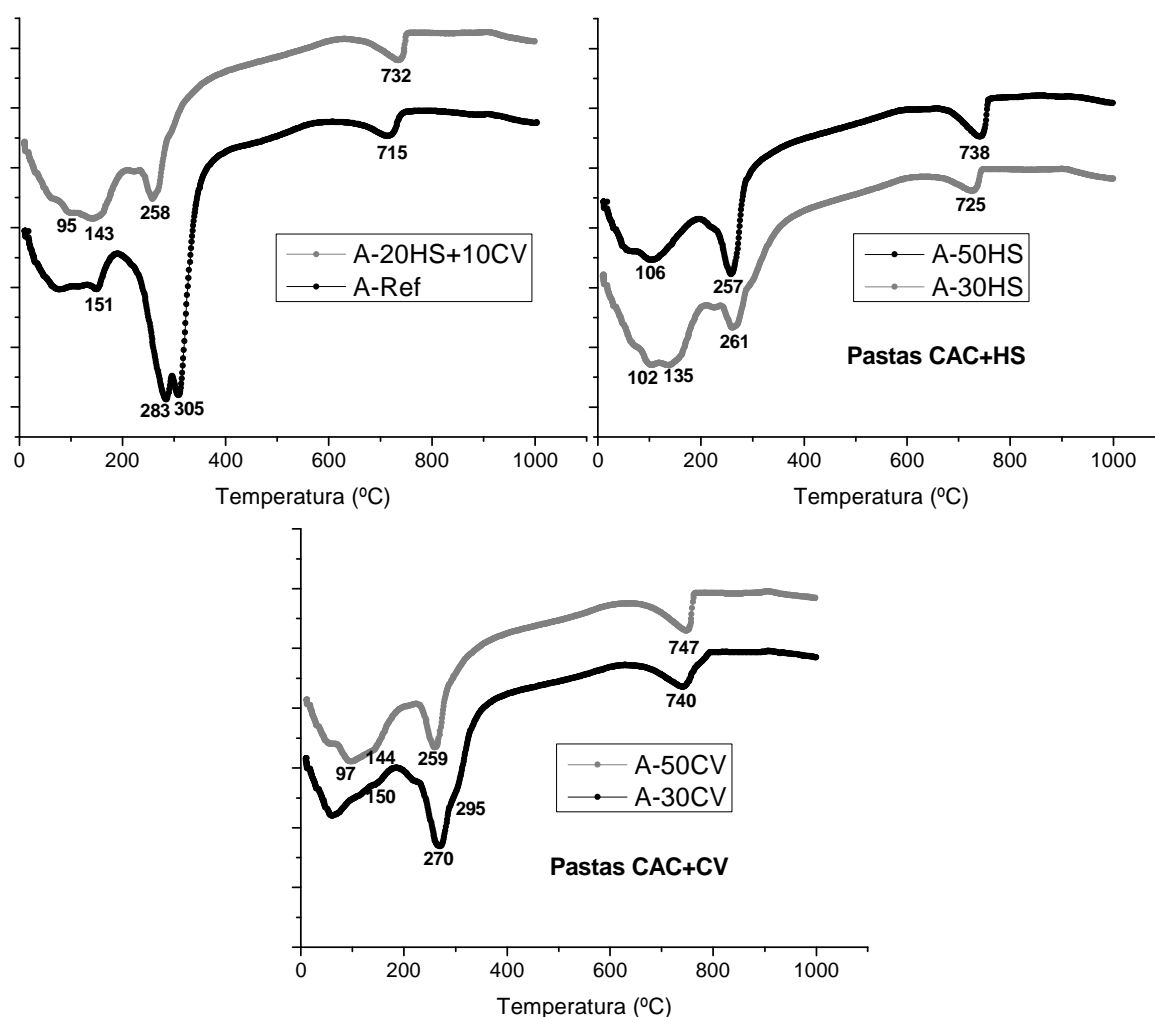


Figura IV.3-2. DTAs de las pastas A-Ref y de pastas de cemento de bajo pH basadas en CAC tras un año de hidratación.

Con la intención de destacar la estabilidad de los aluminosilicatos cálcicos formados en las pastas con adición mineral (y de la fase cúbica  $C_3AH_6$  en la pasta sin adición mineral), en la figura IV.3-3 se muestran los ATD tras 1 y 2 años de hidratación de la pasta de referencia y la pasta A-50HS. Se puede apreciar que los ATDs obtenidos en cada pasta son prácticamente idénticos a ambas edades, por lo que existe una evolución mínima respecto al año de hidratación, manteniéndose las diferencias ya comentadas entre las pastas de bajo pH y la pasta de referencia.

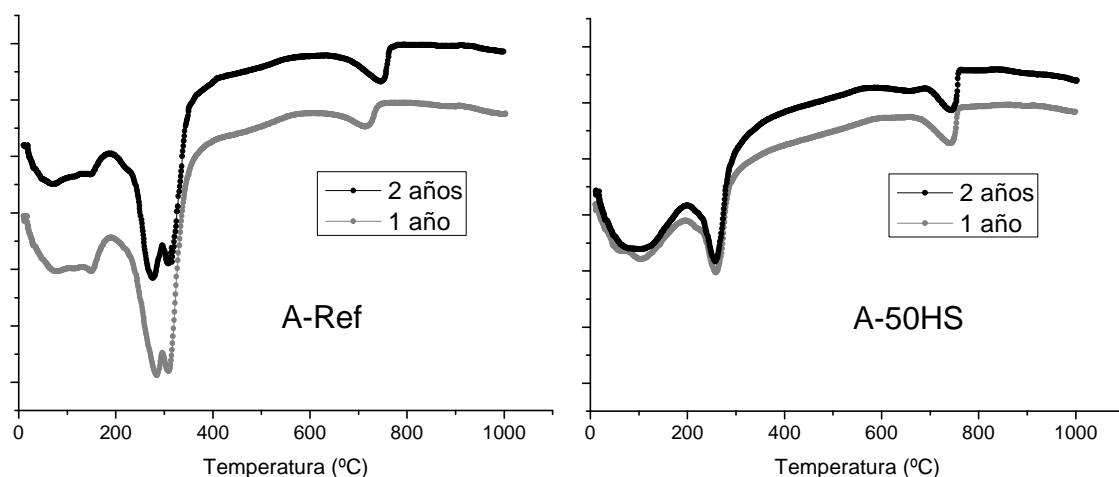


Figura IV.3-3. DTAs de las pastas A-Ref y A-50HS tras uno y dos años de hidratación.

#### Difracción de rayos-X.

La información extraída a partir de la difracción de rayos X en las pastas de cemento elaboradas es concordante y además se complementa con la obtenida a partir de los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (ATD/ATG), como se puede apreciar en los resultados presentados a continuación. Mientras que los análisis ATD/ATG permitieron identificar la existencia de aluminosilicatos cálcicos en las pastas de bajo pH basadas en CAC, los difractogramas de rayos X llevados a cabo han permitido identificar también otras fases cristalinas y su evolución con el tiempo de hidratación. Además, este análisis ha permitido la identificación de las fases anhidras, no detectadas con la técnica anterior.

A modo de resumen de la información extraída empleando la difracción de rayos X, la tabla IV.3-2 muestra las fases cristalinas presentes en la pasta de referencia (A-Ref) y en pastas binarias con diferente contenido en humo de sílice o cenizas volantes. Si bien la técnica no ofrece un análisis cuantitativo, se ha realizado una semicuantificación

relativa del contenido en cada una de las fases detectadas, tomando como referencia la intensidad del pico principal de la fase mayoritaria en cada uno de los difractogramas.

Tabla IV.3-2. Composición mineralógica de las pastas basadas en CAC a distintos tiempos de hidratación.

<b>Muestra</b>	<b>A-Ref</b>				<b>A-20HS</b>				<b>A-30HS</b>			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
CA	x	x	x	x	xxx	xx	xx	x	xx	xx	x	x
CAH <sub>10</sub>	x	-	-	-	xx	xx	-	-	xxx	x	-	-
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	x	-	-	-	xx	xx	-	-	xx	xx	-	-
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	x	xxx	xxx	xxx	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	x	xxx	xxx	xxx	-	x	xxx	xxx	-	x	xxx	xxx
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	xxx	xxx	xxx	xxx	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>4</sub> AF	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-	-
AH <sub>3</sub>	x	xx	xxx	xxx	x	xx	xx	xx	x	xx	xx	xx
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	x	x	x	-	x	xx	xx
CAS <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	x	x
C <sub>3</sub> AS <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	x	x	-	x	x	x
C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	-	-	-	-	x	x	x	-	x	x	x	-
Aragonito	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Calcita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>Muestra</b>	<b>A-50HS</b>				<b>A-30CV</b>				<b>A-50CV</b>			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
CA	xx	xx	x	x	xxx	xx	xx	x	xx	xx	x	x
CAH <sub>10</sub>	xx	x	-	-	xx	xx	-	-	xxx	x	-	-
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	xx	x	-	-	xx	xx	-	-	xx	xx	-	-
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	-	x	xxx	xxx	-	x	xxx	xxx	-	x	xxx	xxx
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>4</sub> AF	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
AH <sub>3</sub>	x	x	x	x	x	xx	xx	xx	x	xx	xx	xx
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	x	xx	xxx	xxx	-	x	x	x	-	x	xx	xx
CAS <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	-	x	xx	xx	-	-	-	-	-	-	x	x
C <sub>3</sub> AS <sub>3</sub>	-	x	xx	xx	-	-	-	-	-	x	x	x
C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	x	x	x	-	x	x	x	-	x	x	x	-
Aragonito	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Calcita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

x: <10%; xx: 10-20%; xxx: >20%.

En todas las pastas basadas en CAC analizadas en este estudio, las fases hexagonales iniciales,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , aparecen durante los primeros días de hidratación pero van desapareciendo con el tiempo. Sin embargo, tras 90 días de hidratación, en la pasta de referencia (A-Ref) el componente mayoritario es el hidrogranate ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), mientras que en la pastas con adición mineral es un miembro de la solución sólida grossular ( $\text{C}_3\text{AS}_3$ )-hidrogrossular ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), representado en general como  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ , y strätlingita,  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  (hidrato hexagonal). La presencia de esta última fase es, para muchos autores [84-92], condición indispensable para garantizar el control del proceso de conversión, puesto que la transformación de los hidratos hexagonales iniciales en esta fase, también hexagonal, garantiza la no aparición de la fase cúbica. Hay que destacar que el contenido en strätlingita es significativamente superior en las pastas con un mayor contenido en sílice en su formulación.

Se ha comentado que mientras en la pasta de referencia el componente mayoritario es la fase cúbica hidrogranate, en las pastas con adición mineral se detectan miembros de la misma familia pero con inclusión de sílice en su estructura. Esto se debe al hecho de que en los difractogramas de estas pastas, los picos correspondientes al  $\text{C}_3\text{AH}_6$  están ligeramente desplazados respecto a los del difractograma teórico (ASTM 24-0217), lo que se asocia a la inclusión de sílice en la estructura del hidrogranate en las pastas con adición mineral, como se puede apreciar tanto en la figura IV.3-4 como en la tabla IV.3-3. En la figura se presentan los difractogramas de las pastas binarias con mayor contenido en adición mineral (A-50HS y A-50CV), comparados con los de la pasta de referencia, obtenidos todos ellos a los 90 días de hidratación. En ella no sólo se señalan los picos correspondientes a la fase cúbica hidrogranate, sino que también se identifica el pico principal de CA (anhidro mayoritario del CAC) para demostrar que el desplazamiento sólo se produce en los picos del  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$  y que se debe a la introducción de silicio en la estructura de esta solución sólida, y no a errores de medida producidos por el equipo.

Debido a la importancia que tiene la fase cúbica hidrogranate en el proceso de conversión del CAC, la aparición de este compuesto en las pastas fabricadas ha sido analizada en profundidad. Por ello, en la tabla IV.3-3 se presenta la desviación media de los ocho picos principales del hidrogranate respecto a la ficha ASTM de referencia (24-0217), en varias de las muestras analizadas; se han tomado los valores obtenidos a los

90 días de hidratación por ser una edad en la que, según los resultados de los análisis ATD/ATG, la estabilidad microestructural de las fases sólidas es elevada. En esta tabla, como en la figura IV.3-4, también se muestra la desviación respecto al pico principal del CA (según ficha ASTM n° 34-0440), tomado como referencia (ya que aparece en todas las pastas al ser el anhidro mayoritario del CAC utilizado), para constatar que las desviaciones o desplazamientos medidos en los picos del hidrogranate, se deben a la inclusión de Si en su composición y no a desviaciones generadas por un desajuste experimental del detector de rayos X.

En las pastas binarias con humo de sílice se aprecia claramente que cuanto mayor es el contenido en adición mineral que presenta la pasta y, por tanto, mayor es el porcentaje de sílice de la misma, el desplazamiento de los picos correspondientes a la fase cúbica  $C_3AH_6$  aumenta. Es decir, como es lógico, al incrementar el contenido en  $SiO_2$  en la formulación de cemento empleada, aumenta también la incorporación de Si en la estructura del hidrogranate, formándose las fases intermedias de formulación general  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ , ya mencionadas. Sin embargo, en las pastas binarias con cenizas volantes, si bien en todas existe un desplazamiento de los picos típicos del  $C_3AH_6$ , indicativo de la inclusión de Si en su estructura, este desplazamiento es más significativo en la pasta con un 30% de adición que en la que tiene un 50% de CV. Esto puede ser debido a que, tal y como se indica en la tabla IV.3-2, en la pasta A-50CV el contenido en strätlingita ( $C_2ASH_8$ ) es muy superior al de la pasta A-30CV. Dado que la strätlingita también presenta silicio en su composición, puede ser que, como las CV tienen mucho menos porcentaje de sílice en su composición que el HS, al ser gran parte utilizado en la formación de  $C_2ASH_8$  (en la pasta con mayor contenido en CV), la cantidad de silicio disponible para ser incluida en la estructura de los miembros  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$  es menor.



Tabla IV.3-3. Desviación media de los picos principales del miembro de la solución sólida grossular- hidrogrossular presente en las pastas analizadas respecto al hidrogrossular/hidrogranate  $C_3AH_6$  puro (ASTM n° 24-0217) y desviación respecto al CA (ASTM n° 34-0440).

Muestra	2theta (medido)	2 theta $C_3AH_6$ ASTM 24-0217	Diferencia	2 theta CA ASTM 34-0440	Diferencia
A-Ref	17.28	17.27 ( $I_{rel}$ :90)	0.01		
	19.96	19.97 ( $I_{rel}$ :40)	0.01		
	26.52	26.52 ( $I_{rel}$ :55)	0		
	28.36	28.4 ( $I_{rel}$ :45)	0.04		
	30.08			30.08 ( $I_{rel}$ :100)	0
	31.82	31.82 ( $I_{rel}$ :80)	0		
	35.66			35.62 ( $I_{rel}$ :35)	0.04
	39.22	39.22 ( $I_{rel}$ :100)	0		
	44.36	44.39 ( $I_{rel}$ :95)	0.03		
	52.48	52.43 ( $I_{rel}$ :40)	0.05		
A-20HS	17.32	17.27 ( $I_{rel}$ :90)	0.05		
	20.04	19.97 ( $I_{rel}$ :40)	0.07		
	26.62	26.52 ( $I_{rel}$ :55)	0.1		
	28.46	28.4 ( $I_{rel}$ :45)	0.06		
	30.08			30.08 ( $I_{rel}$ :100)	0
	31.94	31.82 ( $I_{rel}$ :80)	0.12		
	35.62			35.62 ( $I_{rel}$ :35)	0
	39.42	39.22 ( $I_{rel}$ :100)	0.2		
	44.52	44.39 ( $I_{rel}$ :95)	0.13		
	52.64	52.43 ( $I_{rel}$ :40)	0.21		
A-30HS	17.34	17.27 ( $I_{rel}$ :90)	0.07		
	20.08	19.97 ( $I_{rel}$ :40)	0.11		
	26.62	26.52 ( $I_{rel}$ :55)	0.1		
	28.48	28.4 ( $I_{rel}$ :45)	0.08		
	30.08			30.08 ( $I_{rel}$ :100)	0
	31.94	31.82 ( $I_{rel}$ :80)	0.12		
	35.66			35.62 ( $I_{rel}$ :35)	0.04
	39.38	39.22 ( $I_{rel}$ :100)	0.16		
	44.52	44.39 ( $I_{rel}$ :95)	0.13		
	52.64	52.43 ( $I_{rel}$ :40)	0.21		
A-50HS	17.42	17.27 ( $I_{rel}$ :90)	0.15		
	20.24	19.97 ( $I_{rel}$ :40)	0.27		
	26.66	26.52 ( $I_{rel}$ :55)	0.14		
	28.64	28.40 ( $I_{rel}$ :45)	0.24		
	30.08			30.08 ( $I_{rel}$ :100)	0
	32.16	31.82 ( $I_{rel}$ :80)	0.34		
	35.68			35.62 ( $I_{rel}$ :35)	0.06
	39.48	39.22 ( $I_{rel}$ :100)	0.26		
	43.96	44.39 ( $I_{rel}$ :95)	0.43		

	52.68	52.43 (I <sub>rel</sub> :40)	0.25		
<b>A-30CV</b>	17.40	17.27 (I <sub>rel</sub> :90)	0.13		
	20.12	19.97 (I <sub>rel</sub> :40)	0.15		
	26.66	26.52 (I <sub>rel</sub> :55)	0.14		
	28.64	28.4 (I <sub>rel</sub> :45)	0.24		
	30.06			30.08 (I <sub>rel</sub> :100)	0.02
	32	31.82 (I <sub>rel</sub> :80)	0.18		
	35.62			35.62 (I <sub>rel</sub> :35)	0
	39.50	39.22 (I <sub>rel</sub> :100)	0.28		
	44.64	44.39 (I <sub>rel</sub> :95)	0.25		
	52.74	52.43 (I <sub>rel</sub> :40)	0.31		
<b>A-50CV</b>	17.27	17.27 (I <sub>rel</sub> :90)	0.11		
	20.12	19.97 (I <sub>rel</sub> :40)	0.15		
	26.68	26.52 (I <sub>rel</sub> :55)	0.14		
	28.6	28.4 (I <sub>rel</sub> :45)	0.20		
	30.06			30.08(I <sub>rel</sub> :100)	0.02
	32.02	31.82 (I <sub>rel</sub> :80)	0.20		
	35.60			35.62 (I <sub>rel</sub> :35)	0.02
	39.46	39.22 (I <sub>rel</sub> :100)	0.24		
	44.60	44.39 (I <sub>rel</sub> :95)	0.21		
	52.7	52.43 (I <sub>rel</sub> :40)	0.27		

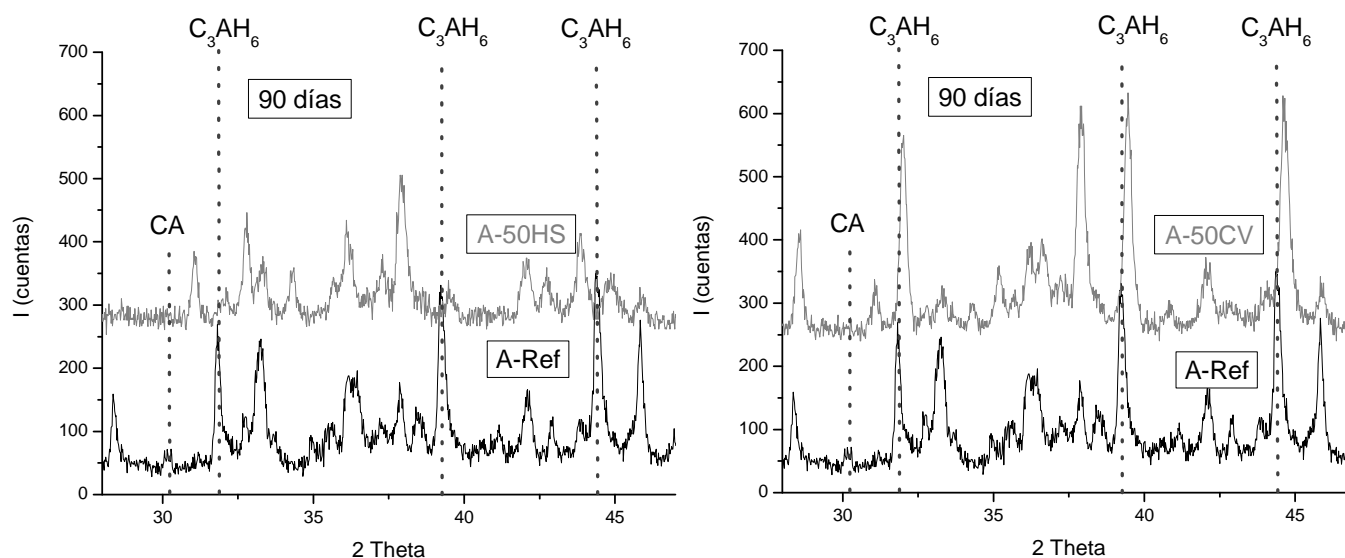


Figura IV.3-4. Difractogramas de las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV tras 90 días de hidratación.

*Quillin* fue el primero en asociar este desplazamiento de los picos del difractograma con la introducción de sílice en la estructura del hidrogrossular [135]. Los granates son un grupo de minerales químicamente muy diverso, que consisten en cadenas formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y octaedros de  $\text{AlO}_6$  [136]. Se sabe que los hidrogranates forman

parte de una solución sólida comprendida entre el granate o grossular puro ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) y el  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ . Entre ambos extremos hay diferentes compuestos intermedios, representados por la fórmula general  $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$ . Esto se debe a que se produce la siguiente sustitución:  $(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{SiO}_4$  (una parte de los tetraedros de  $\text{O}_4\text{H}_4$  es reemplazada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y viceversa). Esta sustitución se ha establecido tanto en compuestos sintéticos como en granates naturales [137]. La presencia de estos hidrogrossulares con Si en las pastas de bajo pH elaboradas tiene una gran importancia, pues la incorporación de silicio en esta estructura aumenta la estabilidad química y la resistencia de estos hidratos [138].

Otra evidencia de la formación de estos miembros intermedios de la solución sólida grossular-hidrogrossular, y de la mayor sustitución de  $\text{O}_4\text{H}_4$  por  $\text{SiO}_4$  al aumentar el contenido en adición mineral, es la aparición del miembro final de esta familia, el grossular o granate ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{C}_3\text{AS}_3$ ), detectado en los difractogramas de las pastas de bajo pH con mayor contenido en sílice. En las pastas binarias con CV se necesita más de un 30% de esta adición mineral para detectar los picos pertenecientes a este aluminosilicato cálcico, mientras que en las pastas con 20% de HS ya es identificable su presencia. Además, en los difractogramas obtenidos se observa claramente que el pico principal del grossular es más intenso al aumentar el porcentaje de adición puzolana. La aparición de esta fase, al ser el miembro final de la familia grossular-hidrogrossular, indica que no se forma más solución sólida.

Por lo tanto, parece evidente que la reacción del HS y la CV con los aluminatos cálcicos inicialmente formados, provoca la neoformación de aluminosilicatos cálcicos (C-A-S-H) como strätlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) y las fases  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ , e incluso se detecta otro hidrato denominado laumontita ( $\text{CAS}_4\text{H}_4$ ) (ver tabla IV.3-2). Hay que destacar que el porcentaje de CV necesario para observar en los difractogramas los picos representativos de estas fases, es superior al porcentaje necesario de HS, debido al mayor contenido en sílice de esta última adición, su mayor velocidad de reacción, su mayor amorficidad, su menor tamaño de partícula (mayor superficie de reacción expuesta), etc. Obviamente, en las pastas de bajo pH también se detecta gibbsita en todas las edades de curado estudiadas.

Por otro lado, en todas las pastas se detectan carbonatos como aragonito y calcita, y, en las pastas con adición mineral, monocarboaluminato cálcico en las primeras edades de hidratación. Este componente, acorde a los resultados de espectroscopía infrarroja que se muestran a continuación, se ha identificado como precursor de los miembros de la solución sólida grossular-hidrogrossular. Además, en los DRXs de estas pastas se detectan fases anhidras como  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA),  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) y brownmillerita,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.1}\text{Fe}^{2+}_{0.9}\text{O}_5$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), incluso a los 90 días de hidratación.

Por último, hay que señalar que las adiciones minerales producen una amorfización de la estructura, respecto a la generada en el CAC sin puzolanas. De hecho, a medida que aumenta el contenido en adición mineral, menos cristalina es la estructura de la pasta.

Tal y como se detectó con los análisis ATD/ATG, las fases predominantes a edades superiores de hidratación (uno y dos años) son las encontradas ya a los 90 días de curado. En el gráfico de la figura IV.3-5 se muestran los DRX obtenidos en las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV tras un año de hidratación. En ellos se puede apreciar que mientras en la pasta de referencia los hidratos predominantes son la gibbsita y el hidrogranate, en las pastas con adición mineral prevalecen la strätlingita y los miembros de la familia del hidrogranate con inclusión de sílice, si bien también se detecta gibbsita, aunque su pico es menos destacable en este caso. En la figura se ha marcado el pico principal del hidrogranate para una mejor visualización del desplazamiento del mismo en las pastas con adición mineral, provocado por la inclusión de silicio comentada con anterioridad. Se vuelve a observar que con el mismo porcentaje de sustitución (50%) el humo de sílice genera un mayor contenido en strätlingita que las cenizas volantes, pues los picos de esta fase son mucho más intensos en la pasta A-50HS, así como una menor presencia de gibbsita. Es también muy destacable que, incluso tras un año de hidratación, en las pastas con elevado contenido en adición mineral se detecta la presencia de hidratos hexagonales  $\text{CAH}_{10}$ , lo que corrobora aún más el control del proceso de conversión que promueven estas adiciones minerales con elevado contenido en sílice.

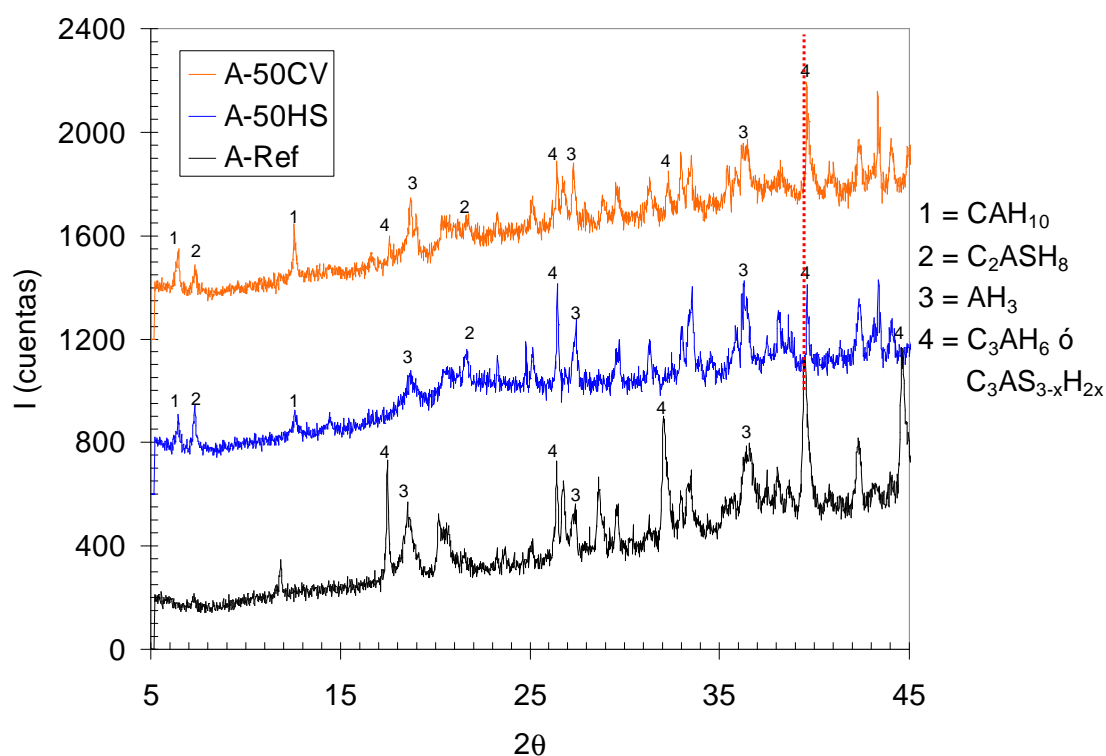


Figura IV.3-5. Difractogramas de las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV tras un año de hidratación.

#### *Espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR) y cercano (FT-NIR).*

Primeramente se muestra la caracterización realizada empleando espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR) y, en segundo lugar, la llevada a cabo utilizando espectroscopía de infrarrojo cercano (FT-NIR).

Para una mejor interpretación de los espectros obtenidos en las pastas de cemento basadas en CAC, se muestran los espectros obtenidos para las adiciones minerales en la figura IV.3-6. De este modo, en los espectros IR de las pastas se pueden diferenciar las bandas correspondientes a las fases hidratadas de aquellas propias de las fases anhidras presentes en las adiciones minerales puesto que, como se podrá contemplar en las observaciones realizadas al microscopio electrónico, no toda la adición mineral incluida en la pasta de cemento reacciona y, por tanto, quedan gránulos sin hidratar.

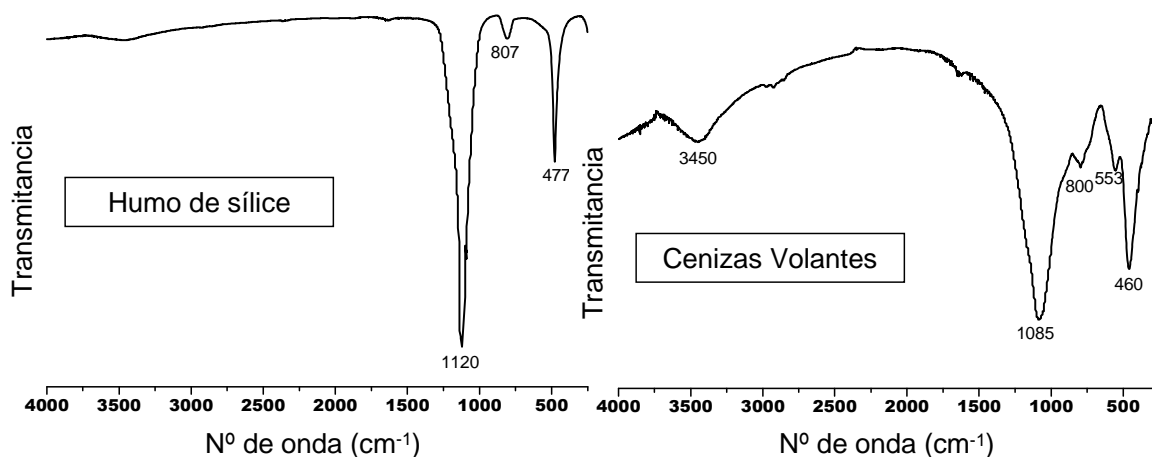


Figura IV.3-6. Espectros FT-MIR del humo de sílice (izda.) y de las cenizas volantes (dcha.).

El espectro del humo de sílice presenta una banda principal a  $1120\text{ cm}^{-1}$ , la cual se corresponde con vibraciones de tensión asimétricas de la secuencia puente Si-O-Si. Además, aparecen otras dos bandas, una a  $807\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $477\text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas se asocia con las vibraciones simétricas de flexión de los enlaces Si-O-Si, mientras que la segunda se corresponde con las vibraciones de tensión de los enlaces O-Si-O [139].

En el caso de las CV, el espectro FTIR presenta un mayor número de bandas, ubicadas en los siguientes números de onda:  $3450$ ,  $1085$ ,  $800$ ,  $553$  y  $465\text{ cm}^{-1}$ . La banda presente a  $553\text{ cm}^{-1}$  se asocia con el aluminio octaédrico presente en la mullita, uno de los compuestos principales de la CV empleada [139], como ya se detectó en su DRX (figura III.1-4). A los  $800\text{ cm}^{-1}$  se detectan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simétricas de los enlaces Si-O-Si (presentes en el cuarzo de la CV) y de los enlaces Al-O-Si (del aluminio tetraédrico de la mullita) [140]. Las bandas que aparecen entre  $970\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ , se asocian a las vibraciones T-O tanto del cuarzo como de la mullita. Por último, la banda detectada a  $460\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con las vibraciones de flexión de los enlaces O-Si-O ó O-Al-O.

Una vez definidas las bandas correspondientes a las adiciones minerales empleadas en la fabricación de las pastas, se detallan a continuación los espectros de infrarrojo medio obtenidos en las pastas de bajo pH analizadas, así como en la de referencia. La figura IV.3-7 muestra el espectro FT-MIR de la pasta de referencia, la figura IV.3-8 el de la

pasta A-50HS y la figura IV.3-9 el perteneciente a la pasta con un 50% de cenizas volantes (A-50CV). En todos ellos se muestran los espectros obtenidos a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación. Además, en la tabla IV.3-4 se presentan los principales picos de cada espectro, con sus correspondientes asignaciones, así como las edades de hidratación a las que aparecen, de las pastas A-Ref, A-30HS, A-50HS, A-30CV y A-50CV.

Observando los espectros correspondientes a la pasta de referencia (figura IV.3-7), se detecta que la gibbsita u otras fases de hidróxido de aluminio parecen ser las principales fases sólidas formadas en esta pasta. En la región de tensión de los hidroxilos se identifican bandas de gibbsita a 3625, 3525, 3472 y 3380  $\text{cm}^{-1}$ . Además, también se detectan bandas de esta fase a 1100, 1025, 970, 948, 915  $\text{cm}^{-1}$ , así como a frecuencias más bajas tales como 797, 745, 660, 555, 408 y 365  $\text{cm}^{-1}$  [139, 141]. La presencia de todas estas bandas de gibbsita enmascara aquellas características del  $\text{CAH}_{10}$ ; sin embargo, sí se aprecia una banda a 3661  $\text{cm}^{-1}$ , perteneciente al hidrogranate  $\text{C}_3\text{AH}_6$  [140].

En la pasta de referencia la resolución de las bandas de gibbsita aumenta con el tiempo de hidratación lo que parece indicar un incremento del contenido en esta fase. Además, en el espectro de esta pasta A-Ref, mostrado en la figura IV.3-7, aparecen picos de absorción a los números de onda 1480 y 856  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la presencia de aragonito como principal carbonato polimorfo. Sin embargo, la presencia de picos de absorción a 1420 y 875  $\text{cm}^{-1}$  sugiere también la existencia de calcita como carbonato minoritario en esta pasta [142].

Las pastas de bajo pH, con inclusión de adición mineral en su formulación, presentan una menor resolución en las bandas de gibbsita, lo que es indicativo de la presencia de hidróxido de aluminio menos cristalino, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante los análisis termogravimétricos. Por lo tanto, en presencia de las adiciones minerales, se supone la formación de gel de alúmina, provocando una amorfización de la microestructura. Sin embargo, otra posibilidad que explicaría la menor resolución de estas bandas, sería la formación de gibbsita con un menor tamaño de partícula (cuando existe un descenso del tamaño de partícula, las diversas vibraciones de flexión O-H a 3500  $\text{cm}^{-1}$  se fusionan en una única banda de mayor anchura [141]).

En las pastas con adición mineral también se detecta el aluminato tetracálcico hidratado o carboaluminato,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$  empleando la nomenclatura química del cemento), en las primeras edades de hidratación; las bandas correspondientes a esta fase aparecen a 3674, 1365, 575 y 306  $\text{cm}^{-1}$ . Se sabe que, a 20°C, los miembros de la solución sólida  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$  aparecen fácilmente en sistemas naturales que contienen monocarboaluminato hidratado. En estas condiciones, el carboaluminato hidratado evoluciona a un miembro de la solución sólida grossular-hidrogrossular,  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$  y carbonato cálcico [143]. Dado que en los FT-MIR obtenidos en este estudio se ha determinado que la presencia de adiciones minerales en pastas de cemento basadas en CAC generan la formación de  $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$  durante las primeras edades de hidratación, esta especie puede ser considerada como un compuesto intermedio en los procesos de hidratación de estas pastas de bajo pH, así como un precursor que favorece la precipitación de hidratos de la familia del hidrogranate con sílice en su composición, de fórmula genérica  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ .

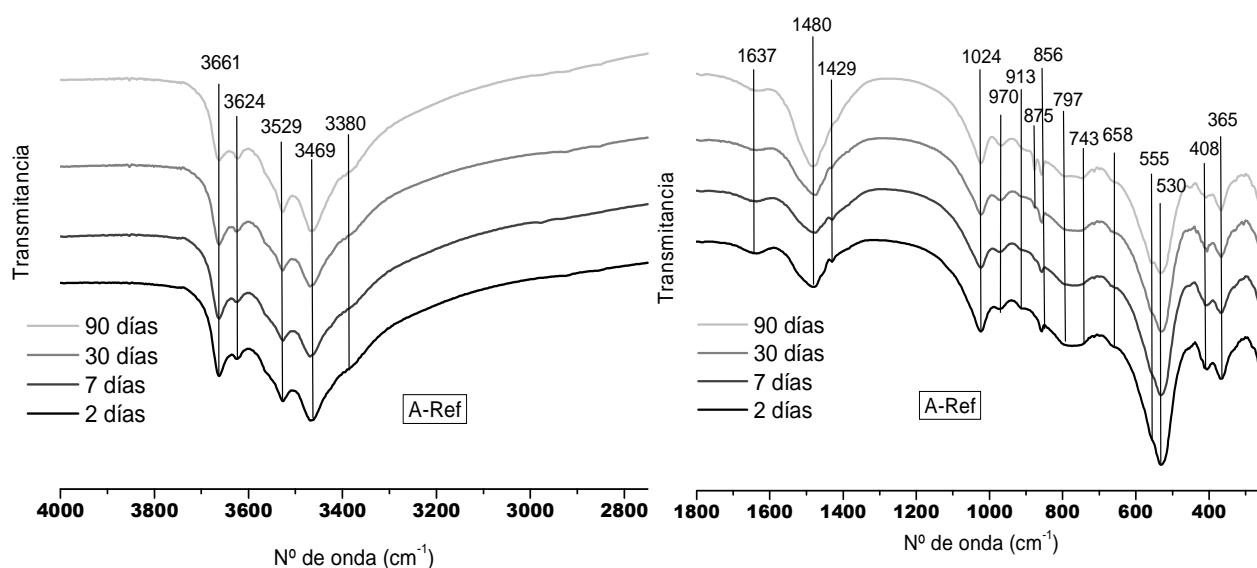


Figura IV.3-7. Espectros FT-MIR de la pasta A-Ref a 2, 7, 28 y 90 días.



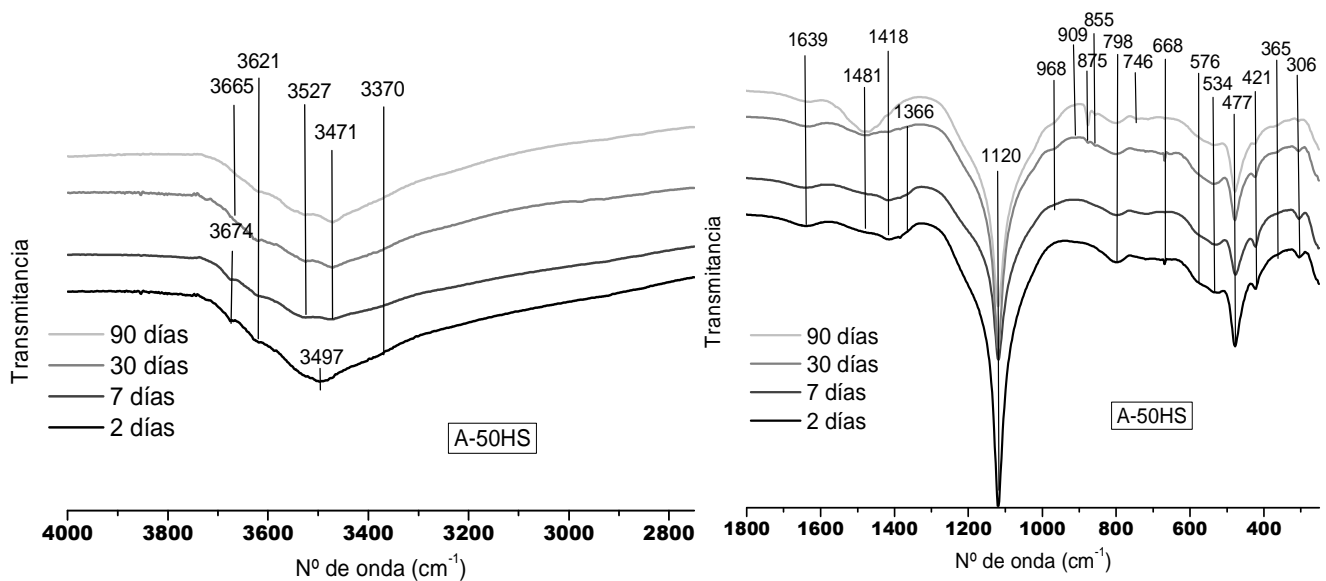


Figura IV.3-8. Espectros FT-MIR de la pasta A-50HS a 2, 7, 28 y 90 días.

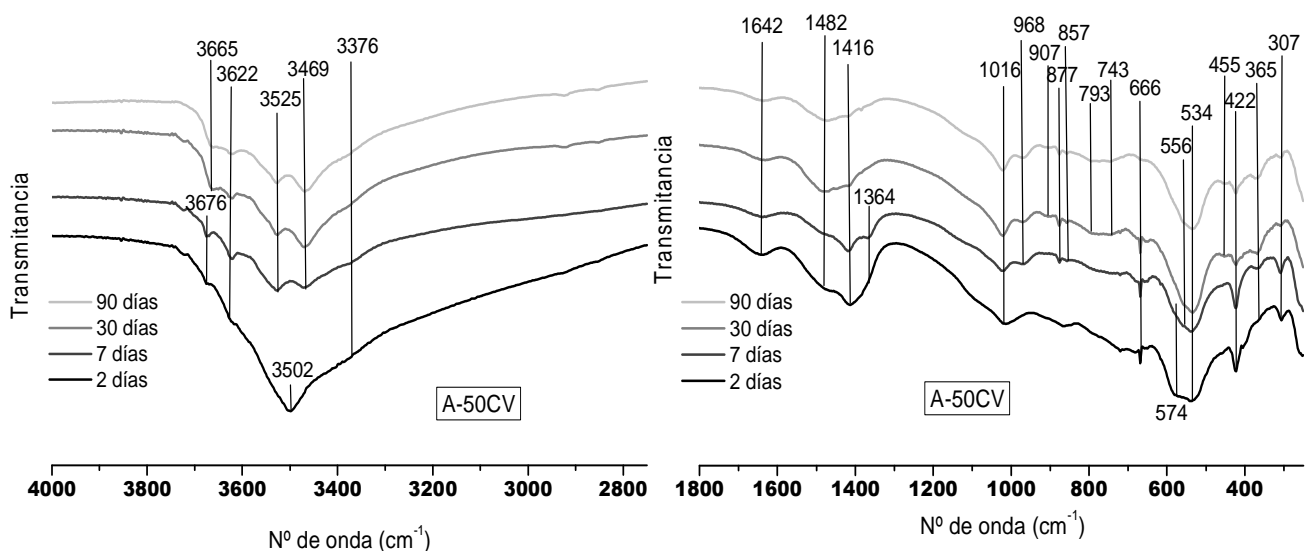


Figura IV.3-9. Espectros FT-MIR de la pasta A-50CV a 2, 7, 28 y 90 días.

La transformación del  $C_4AcH_{11}$  en un aluminosilicato cálcico hidratado (C-A-S-H) en los FT-MIR de las pastas con HS y/o CV tras 7 días de hidratación se determina por la desaparición de la banda situada sobre  $3675\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de una nueva banda entre  $3660\text{--}3666\text{ cm}^{-1}$  (dependiendo del contenido y tipo de adición mineral), que se asigna a la presencia de fases  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ . Además, también viene definida por la desaparición de la banda a  $1366\text{ cm}^{-1}$  y el fuerte incremento de la intensidad de la banda principal del aragonito, situada a  $1480\text{ cm}^{-1}$ . En tales casos, durante la transformación del monocarboaluminato hidratado, se favorece la introducción de silicio dentro de las matrices de aluminatos cálcicos (C-A-H). De hecho, en la literatura también se ha

postulado la transformación de  $C_4AcH_{11}$  en gehlenita/strätlingita en presencia de alita como fuente de sílice [144]. Por lo tanto parece cierta la actuación del monocarboaluminato hidratado como precursor en el control de los procesos de conversión del CAC.

Al igual que en la pasta de referencia, en aquellas con adición mineral, tras 7 días de hidratación, se observa una mayor presencia de aragonito que de calcita, comparando las intensidades relativas de los picos principales de estas fases carbonatadas.

Las bandas que aparecen en el rango  $400-500\text{ cm}^{-1}$  se deben a la deformación de tetraedros de  $TO_4$  ( $T=Si$  o  $Al$ ) [73]. El incremento de intensidad de estas bandas al aumentar también el contenido en adición mineral concuerda con la formación de matrices de polímeros C-A-S-H.

Hay que indicar que los espectros FT-MIR de los hidratos hexagonales muestran bastantes similitudes entre ellos, lo cual es lógico dado que tienen una estructura similar, hecho que dificulta su diferenciación [145]. La principal diferencia entre los hidratos cúbicos y los hexagonales está relacionada con la desaparición de la banda de deformación del  $H_2O$  localizada a  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, dado que los diferentes productos de hidratación pueden coexistir bajo estas condiciones, las bandas de unos y otros aparecen normalmente solapadas. Los espectros publicados para el hidrogranate ( $C_3AH_6$ ) en la región OH, están dominados por una banda principal a  $3660\text{ cm}^{-1}$  [137]. Sin embargo, los miembros de la solución sólida  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ , muestran una banda de absorción principal en el rango  $3600-3620\text{ cm}^{-1}$  y una banda de menor intensidad cercana a  $3660\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda es mayoritaria en los miembros de la solución sólida con bajo contenido en sílice [146]. En las pastas basadas en CAC analizadas en este estudio, la banda a  $3660\text{ cm}^{-1}$  aparece en la pasta de referencia desde las primeras edades, mientras que en las pastas con adición mineral aparece tras 30 días de hidratación. En este estudio se interpreta que esto es debido a la transformación del  $C_4AcH_{11}$ , presente a las edades iniciales de hidratación, en un miembro de la solución sólida  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ , dado que para que se produzca esta transformación, es necesaria la presencia de una fuente de sílice, del mismo modo que ocurre en minerales naturales [144]. En este caso, la fuente externa de sílice serían, lógicamente, las adiciones minerales empleadas.

Por último, cabe mencionar que en las pastas con adición mineral se detectan varias de las bandas pertenecientes a las fases anhidras de las adiciones minerales, lo que indica que incluso a elevadas edades de hidratación, no todo el contenido de adición mineral añadido a la pasta ha reaccionado con el cemento. La existencia de estos picos es muy significativa en el caso del humo de sílice (ver banda a  $1120\text{cm}^{-1}$  en la figura IV.3-8).

Tabla IV.3-4. Bandas de absorción detectadas en los espectros FTMIR de las pastas A-Ref, A-30HS, A-50HS, A-30CV y A-50CV.

A-Ref	CAC+HS		CAC+CV		Asignación de la banda
$\nu(\text{cm}^{-1})$	A-30HS $\nu(\text{cm}^{-1})$	A-50HS $\nu(\text{cm}^{-1})$	A-30CV $\nu(\text{cm}^{-1})$	A-50CV $\nu(\text{cm}^{-1})$	
	3674 (2 y 7 d) *	3674 (2 y 7 d) *	3674 (2 y 7 d) *	3676 (2 y 7 d) *	Tensión O-H en $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ [143,144]
3661	3666 (30 y 90 d)	3665 (30 y 90 d)	3662 (30 y 90 d)	3665 (30 y 90 d)	Tensión O-H en hidrogranate [140,146]
3624	3620 •	3621 •	3622 •	3622 •	Tensión O-H en gibbsita [139,141]
3529	3524 •	3527 •	3527 •	3525 •	Tensión O-H en gibbsita [139,141]
3469	3468 •	3471 •	3467 •	3469 •	Tensión O-H en gibbsita [139,141]
3380	3370 •	3370 •	3372 •	3376 •	Tensión O-H en gibbsita [139,141]
1637	1641 •	1639 •	1646 •	1640 •	Flexión O-H del agua [140]
1480	1485 •	1481 •	1486 •	1482 •	Tensión asimétrica del $\text{CO}_3^{2-}$ en aragonito + vaterita [142]
1429	1416 •	1418 •	1420 •	1416 •	Tensión asimétrica del $\text{CO}_3^{2-}$ en calcita [142]
	1364 (2, 7 y 30 d)	1366 (2, 7 y 30 d)	1366 (2 y 7 d)	1364 (2 y 7 d)	Tensión asimétrica del $\text{CO}_3^{2-}$ en $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ [143,145]
	1120 •	1120 •			Tensión asimétrica Si-O-Si en HS [140]
1024	1024 •		1022 •	1016 •	Flexión OH en gibbsita [139,141]
970	970 (7, 30 y 90 d)	968 (7, 30 y 90 d)	968 (7, 30 y 90 d)	968 (7, 30 y 90 d)	Flexión OH en gibbsita [139,141]
913	907 (30 y 90 d)	909 (30 y 90 d)	906 (30 y 90 d)	907 (30 y 90 d)	Flexión OH en gibbsita [139,141]
875 (30 y 90 d)	877 (7, 30 y 90 d)	875 (30 y 90 d)	877 (7, 30 y 90 d)	877 (7, 30 y 90 d)	Flexión fuera de plano $\text{CO}_3^{2-}$ de calcita + vaterita [142]
856	855 (7, 30 y 90 d)	855 (30 y 90 d)	857 (7, 30 y 90 d)	857 (7, 30 y 90 d)	Flexión $\text{CO}_3^{2-}$ en aragonito [142]
797	794 •	798 •	796 (30 y 90 d)	793 (30 y 90 d)	Flexión OH en gibbsite [139,141]
743	746 •	746 (90 d)	749 (30 y 90 d)	743 (30 y 90 d)	Flexión $\text{CO}_3^{2-}$ en vaterita [142]
658	667 •	668 •	666 •	666 •	Vibración $\text{AlO}_6$ en gibbsita [139,141]
	572 •	576 •	572 (2 y 7 d)	574 (2 y 7 d)	Vibración $\text{AlO}_6$ en $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ [143,145]
555			554 (7, 30 y 90 d)	556 (7, 30 y 90 d)	Vibración de flexión $\text{AlO}_6$ en hidrogranate [140]
530	536 •	534 •	530 •	534 •	Vibración $\text{AlO}_6$ en gibbsita [139,141]
	478 •	477 •			Vibración de flexión $\text{SiO}_4$ del HS [140]
			453 (30 y 90 d)	455 (30 y 90 d)	Vibración de flexión $\text{SiO}_4$ del cuarzo de las CV [140]
	422 •	421 •	423 •	422 •	Vibración $\text{AlO}_6$ en $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ [143,145]
408					Vibración $\text{AlO}_6$ en $\text{CAH}_{10}$ [140]
365	367 •	365 •	368 •	365 •	Vibración adicional en gibbsita [139,141]
	307 •	306 •	306 (2 y 7 d)	307 •	Vibración adicional en $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ [143,145]

\* 2 y 7 d: 2 y 7 días de hidratación. • Banda presente en todas las edades de hidratación.

A continuación se expone la caracterización de las pastas de cemento basadas en CAC llevada a cabo utilizando espectroscopía de infrarrojo cercano (FT-NIR; 11000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), que completa la realizada con el FT-MIR (4000-250  $\text{cm}^{-1}$ ). En esta banda de infrarrojo cercano es donde tienen lugar armónicos y combinaciones de tensión fundamentales, así como deformaciones de vibración. Hay que subrayar que en la literatura no se han encontrado trabajos que hayan empleado esta técnica en pastas de cemento basadas en CAC.

Los espectros FT-NIR obtenidos proveen información sobre los grupos estructurales OH y H<sub>2</sub>O en los hidratos del cemento. Sus posiciones teóricas se pueden calcular a partir de los números de onda definidos en las bandas observadas en la región correspondiente al IR medio.

Se pueden identificar tres regiones en los espectros FT-NIR de los minerales. La primera de ellas, entre 6000 y 8000  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye al primer armónico de las bandas de tensión de los hidroxilos. La segunda región se ubica entre 4000 y 6000  $\text{cm}^{-1}$ , y se atribuye a las bandas de combinación de tensión de los hidroxilos. La última de las regiones, centrada en 5200  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna a las bandas de combinación del agua.

Del mismo modo que en el caso de los espectros de FT-MIR, primeramente se muestran en la figura IV.3-10 los espectros de infrarrojo cercano de las adiciones minerales. Estos espectros presentan bandas entre 4460 y 4500  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser atribuidas a la combinación de tensiones y flexiones de los grupos estructurales OH. Además, muestran otra banda a 5100-5200  $\text{cm}^{-1}$ , típica de combinaciones de tensiones y flexiones de las moléculas de agua.

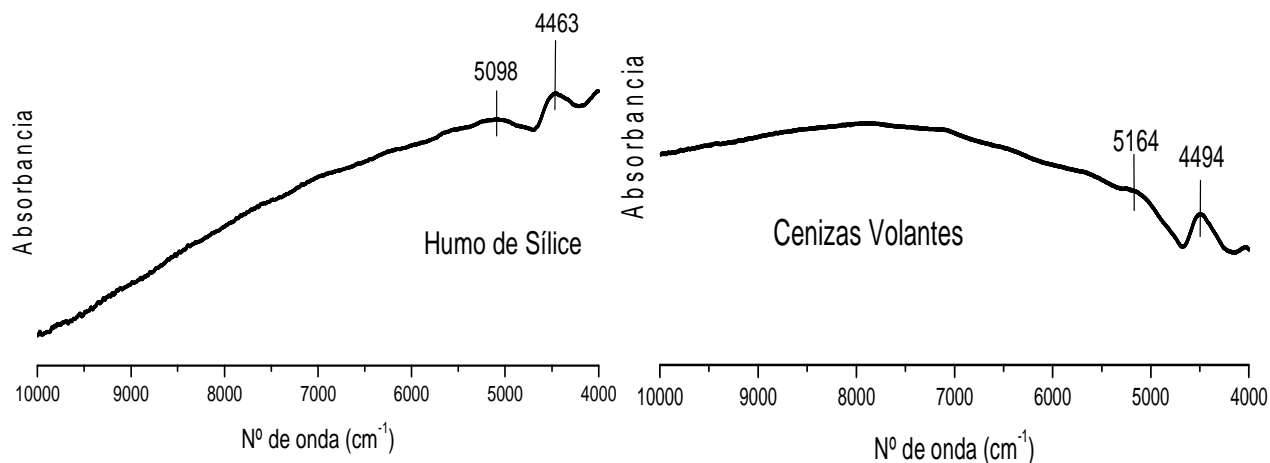


Figura IV.3-10. Espectros FT-NIR del humo de sílice (izda.) y de las cenizas volantes (dcha.).

Los espectros FT-NIR de las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV en el rango 7250-4000  $\text{cm}^{-1}$ , medidos a distintos tiempos de hidratación, se muestran en las figuras IV.3-11, IV.3-12 y IV.3-13, respectivamente. Además, en la tabla IV.3-5 se muestran las asignaciones de las bandas obtenidas en esas mismas pastas de cemento, y en aquellas binarias con un 30% de adición mineral, tras 90 días de hidratación.

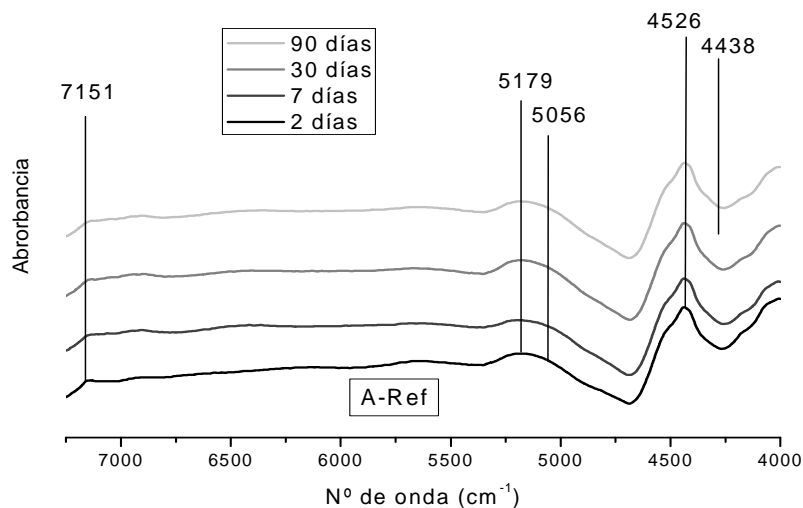


Figura IV.3-11. Espectros FT-NIR de la pasta A-Ref a 2, 7, 28 y 90 días.

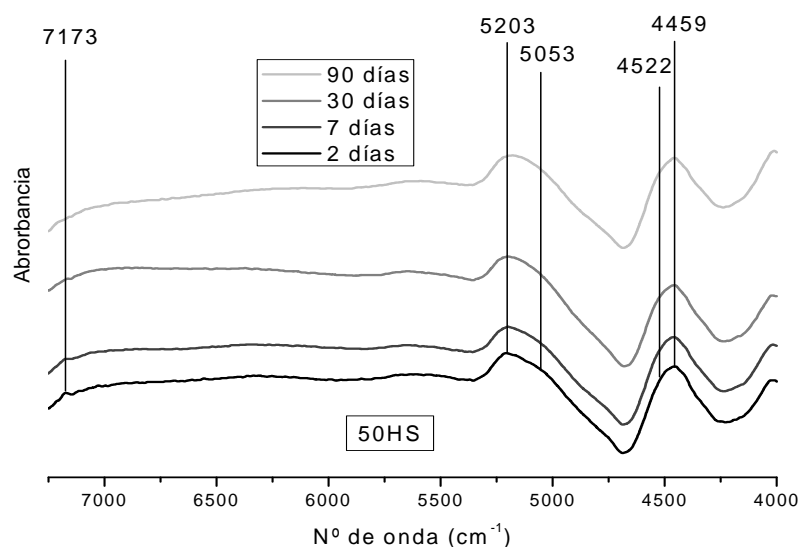


Figura IV.3-12. Espectros FT-NIR de la pasta A-50HS a 2, 7, 28 y 90 días.

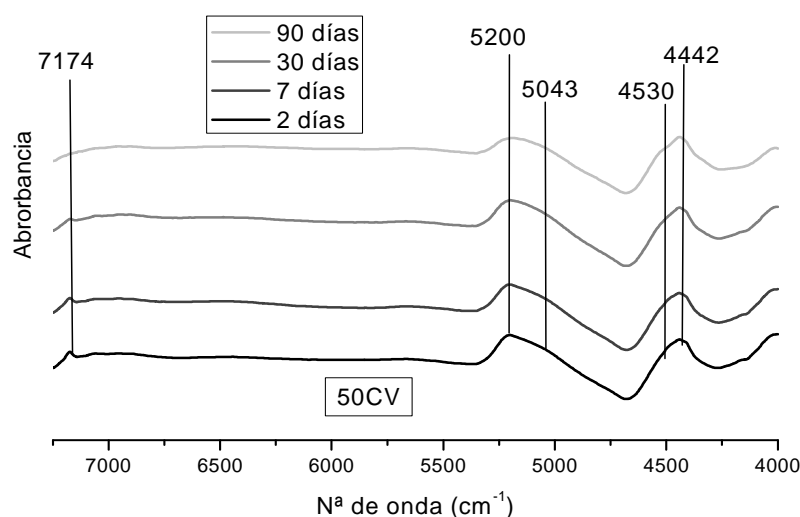


Figura IV.3-13. Espectros FT-NIR de la pasta A-50CV a 2, 7, 28 y 90 días.

En los espectros FT-NIR obtenidos, se aprecia que vibraciones de H<sub>2</sub>O observadas en la región del infrarrojo medio, también se ven reflejadas en la región del infrarrojo cercano, siendo  $\nu_w + \delta_w$  y  $\nu'_w + \delta_w$  combinaciones de bandas atribuidas a moléculas de agua. La frecuencia elevada de tensión  $\nu'_w$  (3660 cm<sup>-1</sup>), puede ser asignada a los grupos OH del agua dirigidos hacia las superficies y sometidos a enlaces de hidrógeno débiles, mientras que los valores de baja frecuencia  $\nu_w$  (3410 cm<sup>-1</sup>), se atribuyen a las tensiones de los grupos OH del agua implicados en fuertes enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua adyacentes [147].

Se detecta que las frecuencias de las bandas de combinación  $\nu'_w + \delta_w$  relacionadas con los grupos OH dirigidos hacia las superficies, aumentan al incrementarse el contenido en adición mineral de la pasta de cemento (HS o CV), lo que puede indicar la introducción de iones receptores de protones (como el Si) en su estructura, con el consiguiente debilitamiento de los enlaces OH del agua. Estos resultados refuerzan la idea de incorporación de silicio en la estructura de las matrices de aluminatos cálcicos hidratados observada con las técnicas anteriormente expuestas, así como la de la capacidad de retención de álcalis ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) de estas matrices, postulada en la sección IV.2.3.

El OH estructural es responsable de las bandas que aparecen a 7142, 4525, 4427 y 4408  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas todas ellas a la gibbsita. La banda a 7142  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde con la región armónica del hidroxilo [148], mientras que las mostradas a 4525, 4427 y 4408  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las unidades M-OH de los hidroxilos de las fases sólidas de las pastas de cemento evaluadas [149]. Es notorio que las pastas basadas en CAC con adiciones minerales presentan bandas de absorción correspondientes a tensiones del OH más anchas, de menor definición, diferencias que se pueden conectar con el menor grado de cristalinidad de la gibbsita, ya observado en la región del infrarrojo medio.

Tabla IV.3-5. Asignación de las bandas de absorción detectadas en los espectros FT-NIR de las pastas A-Ref, A-30HS, A-50HS, A-30CV y A-50CV, a los 90 días de hidratación.

Muestra	H <sub>2</sub> O		OH			
	$\nu'_w + \delta_w$	$\nu_w + \delta_w$	$2 \nu_{\text{OH}}$	T-OH		
A-Ref	5179	5053	7140	4525	4427	4408
A-30HS	5197	5049	7175	4526	4447	4405
A-50HS	5187	5048	7164	4522	4460	4405
A-30CV	5198	5053	7176	4523	4438	4406
A-50CV	5198	5035	7169	4526	4441	4408

$\nu'_w=3660 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_w=3410 \text{ cm}^{-1}$ .



En la figura IV.3-14 se presenta un detalle de la región OH (de 4800 a 4200  $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros FT-NIR, tras 90 días de hidratación, de la pasta A-Ref y de aquellas con un 30% y un 50% de HS o CV. El hombro a 4526  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la combinación de las tensiones OH (3520  $\text{cm}^{-1}$ ) con las vibraciones de deformación de los grupos AlOH (1020  $\text{cm}^{-1}$ ) presentes en la gibbsita [140]. El hecho de que en las pastas con adición las bandas medidas a  $\approx 4525 \text{ cm}^{-1}$ , aparezcan a frecuencias inferiores a los valores teóricos correspondientes a esta combinación (4540  $\text{cm}^{-1}$ ), puede atribuirse a su no armonicidad. También se detecta que la anchura de la banda posicionada en el rango 4800-4200  $\text{cm}^{-1}$  es mayor a medida que aumenta el contenido en sílice, lo que se puede atribuir a un descenso de la cristalinidad o quizá de la cantidad de hidróxido de aluminio presente.

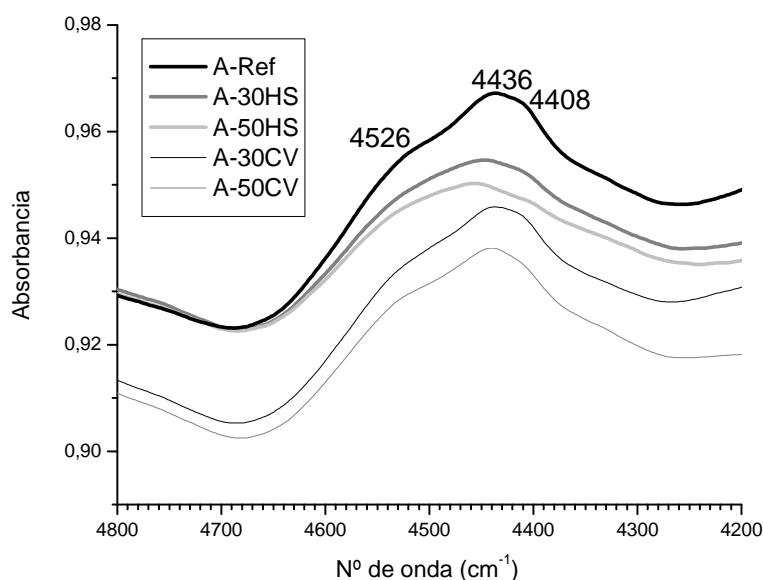


Figura IV.3-14. Espectros FT-NIR de las pastas A-Ref, A-30HS, A-50HS, A-30CV y A-50CV, a los 90 días de hidratación, en el rango 4800-4200  $\text{cm}^{-1}$ .

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN $\text{Al}^{27}$ ).

Con el fin de obtener una aproximación cuantitativa y estructural de las diferentes fases sólidas de las pastas de cemento evaluadas, se realizaron análisis RMN de  $\text{Al}^{27}$  a diferentes edades de hidratación. Dado que las fases mayoritarias de los cementos basados en CAC presentan aluminio en su estructura, gracias a esta técnica se pudo

estimar el contenido y evolución en el tiempo de cada una de las fases principales de estas pastas de cemento.

Hay que señalar que el empleo de la espectroscopía RMN de  $^{27}\text{Al}$  es todavía escaso en la química del cemento (más aún en la del CAC), y no son muchos los artículos publicados al respecto, si bien su uso ya fue propuesto por *Lahajnar* y colaboradores en 1977 [150]. Tradicionalmente, el principal objetivo de esta técnica en los materiales cementantes basados en CAC ha sido diferenciar los aluminios tetraédricamente coordinados ( $\text{Al(IV)}$ ) de aquellos coordinados octaédricamente ( $\text{Al(VI)}$ ) [151, 152], siguiendo de este modo los procesos de hidratación de los aluminatos anhidros puesto que, con excepción del  $\text{C}_4\text{AF}$  [153], los anhidros presentan aluminio sólo en posiciones tetraédricas, mientras que los aluminatos hidratados lo hacen en posiciones octaédricas [151], a menos que sustituya silicio en posiciones tetraédricas [154]. Sin embargo, la diferenciación de los  $^{27}\text{Al}$  en posiciones octaédricas correspondientes a distintas fases de estos hidratos es complicada, ya que todos ellos aparecen alrededor de las 10 ppm [155]. Además, los aluminatos anhidros, que muestran desplazamientos químicos en la región de 80 ppm, presentan bandas con formas complejas y fuertes resonancias de solapamiento [155, 156]. Por otro lado, los escasos estudios referentes a la presencia de distintas fases hidratadas, han sido realizados en muestras sintetizadas en el laboratorio para ver la posible introducción de silicio en la estructura del hidrogranate [157], nunca en pastas de cemento CAC reales.

Considerando estas dificultades, en el presente estudio se trató de deconvolucionar cada uno de los espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN obtenidos, asignando cada una de las bandas resultantes en la deconvolución, a uno o varios de los aluminatos presentes en las pastas analizadas. Para ello se han tenido en cuenta tanto los espectros publicados en la literatura para cada una de estas fases sólidas, como los resultados obtenidos en las mismas pastas con las otras técnicas empleadas, dado que en los resultados publicados en la literatura no hay unanimidad en cuanto a la asignación de cada una de las fases a un desplazamiento químico concreto, pues puede variar ciertas ppm en función de la presencia o no de otras fases hidratadas.

En los gráficos de la figura IV.3-15 se muestran los espectros RMN obtenidos (la línea negra), así como un esquema de las señales deconvolucionadas en cada caso (las líneas

grises), de las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV, a las distintas edades de hidratación analizadas, así como las fases sólidas asignadas a cada una de las señales aparecidas.

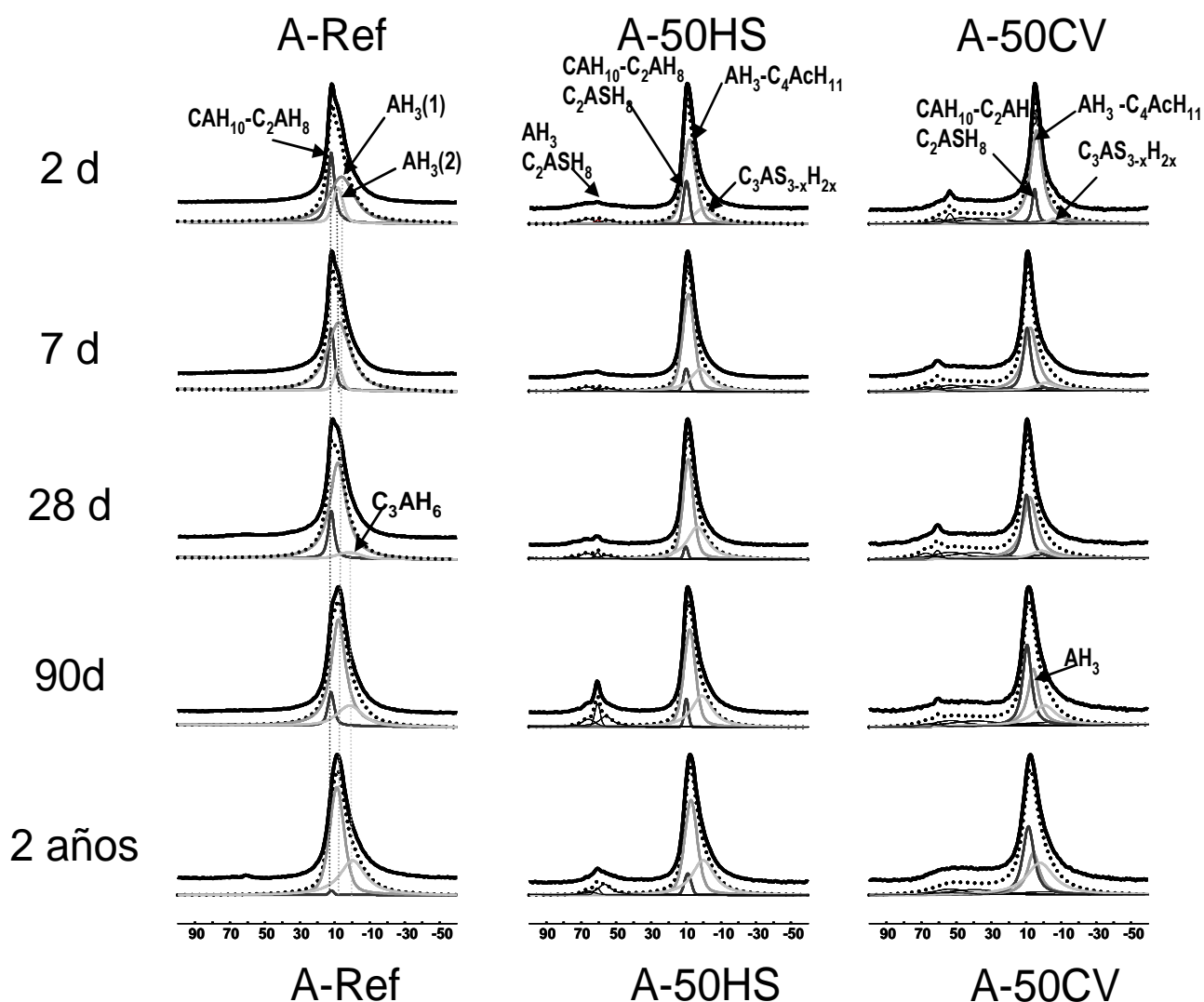


Figura IV.3-15. Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  obtenidos en las pastas A-Ref, A-50HS y A-50CV a distintas edades de hidratación. Deconvolución de las señales aparecidas en cada caso y asignación de las fases sólidas correspondientes a cada señal.

Por otro lado, en la tabla IV.3-6 se muestran las diferentes señales de aluminio (indicando el valor de ppm al que aparecen) encontradas en los espectros de la pasta sin adición mineral a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación, y a los 2 años. Se determinan, además, los compuestos a los que corresponde cada señal, así como el ancho de banda de la frecuencia a media altura de cada señal deconvolucionada (en Hz) y el contenido relativo estimado (en %) de cada uno de los compuestos. En la tabla IV.3-7 se presentan

los resultados correspondientes a la pasta con un 50% de humo de sílice e igualmente, en la tabla IV.3-8, los observados en la pasta con un 50% de cenizas volantes.

Tabla IV.3-6. Asignación de las señales de aluminio en los espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  de la pasta A-Ref. Evolución con el tiempo de hidratación.

Tiempo de hidratación	Asignación de la señal	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Fases sólidas	Contenido relativo (%)	Anchura a media altura (Hz)
2 días	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	12.2	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}$	35.6	470
	$\text{Al}^{\text{VI}}(2)$	8.3	$\text{AH}_3(1)$	8.5	705
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	6.2	$\text{AH}_3(2)$	55.9	1833
7 días	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	12.1	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}$	26.5	447
	$\text{Al}^{\text{VI}}(2)$	8.1	$\text{AH}_3(1)$	3.5	571
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	7.8	$\text{AH}_3(2)$	70.0	1680
30 días	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	12.2	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}$	23.6	436
	$\text{Al}^{\text{VI}}(2)$	8.3	$\text{AH}_3(1)$	73.4	1190
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	2.0	$\text{C}_3\text{AH}_6$	3.0	1640
90 días	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	12.1	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}$	17.8	445
	$\text{Al}^{\text{VI}}(2)$	7.9	$\text{AH}_3(1)$	68.7	1031
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	1.4	$\text{C}_3\text{AH}_6$	13.5	1791
2 años	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	11.8	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}$	3.6	314
	$\text{Al}^{\text{VI}}(2)$	8.8	$\text{AH}_3(1)$	57.6	1035
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-0.2	$\text{C}_3\text{AH}_6$	38.8	1837

Tabla IV.3-7. Asignación de las señales de aluminio en los espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  de la pasta A-50HS. Evolución con el tiempo de hidratación.

Tiempo de hidratación	Asignación de la señal	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Fases sólidas	Contenido relativo (%)	Anchura a media altura (Hz)
2 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	66.4, 60.6, 54.5	$\text{C}_2\text{ASH}_8\text{-CA}$	2.3, 0.7, 2.4	889, 386, 935
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.9	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}\text{-C}_2\text{ASH}_8$	14.4	433
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.2	$\text{AH}_3(2)\text{-C}_4\text{AcH}_{11}$	59.8	904
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-0.4	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	19.9	1415
7 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	66.8, 60.8, 55.5	$\text{C}_2\text{ASH}_8\text{-CA}$	2.0, 0.6, 2.6	889, 386, 935
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	10.0	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}\text{-C}_2\text{ASH}_8$	6.8	396
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.6	$\text{AH}_3(2)\text{-C}_4\text{AcH}_{11}$	58.8	826
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	1.8	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	28.6	1466
30 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	67.0, 60.9, 55.9	$\text{C}_2\text{ASH}_8\text{-CA}$	2.3, 1.3, 1.9	889, 385, 935
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	10.3	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}\text{-C}_2\text{ASH}_8$	3.5	296
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.9	$\text{AH}_3(2)\text{-C}_4\text{AcH}_{11}$	52.4	732
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	3.6	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	38.2	1434
90 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	66.0, 60.9, 56.1	$\text{C}_2\text{ASH}_8\text{-CA}$	3.3, 3.9, 6.6	889, 385, 935
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.9	$\text{C}_2\text{AH}_8\text{-CAH}_{10}\text{-C}_2\text{ASH}_8$	5.3	295
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.0	$\text{AH}_3(2)\text{-C}_4\text{AcH}_{11}$	48.6	817
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	1.0	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	32.1	1487
2 años	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	66.3, 61.0, 56.8	$\text{C}_2\text{ASH}_8\text{-CA}$	1.3, 1.3, 6.3	889, 385, 935
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.1	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	5.9	467
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	7.3	$\text{AH}_3(2)$	47.4	892
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	0.3	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	37.9	1601

Tabla IV.3-8. Asignación de las señales de aluminio en los espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  de la pasta A-50CV. Evolución con el tiempo de hidratación.

Tiempo de hidratación	Asignación de la señal	$\delta_{iso}$ (ppm)	Fases sólidas	Contenido relativo (%)	Anchura a media altura (Hz)
2 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	39.8, 53.5, 61.0, 67.6	CV-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> -CA	12.7, 5.4, 2.6, 2.8	3900,2453,503,803
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	11.87, 9.7	AH <sub>3</sub> (1)-C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> -CAH <sub>10</sub>	20.1, 8.2	3957, 365
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.6	AH <sub>3</sub> (2)-C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	46.7	913
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-2.23	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub> -CV	1.3	728
7 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	39.8, 53.5, 60.8, 67.1	CV-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> -CA	16.3, 7.0, 2.0, 2.2	3900,2453,515,1189
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.6	AH <sub>3</sub> (1)-C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> -CAH <sub>10</sub> -C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	20.1	546
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	7.7	AH <sub>3</sub> (2)-C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	43.5	990
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-1.1	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	4.1	1457
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-1.4	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub> -CV	4.2	3957
30 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	39.8, 53.5, 60.9, 67.5	CV-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> -CA	17.6, 7.6, 2, 1.9	3900,2453,520,1127
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.9	AH <sub>3</sub> (1)-C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> -CAH <sub>10</sub> -C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	21.6	585
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	8.0	AH <sub>3</sub> (2)-C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	32.8	991
	$\text{Al}^{\text{VI}}(6)$	1.3	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	4.5	1420
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-0.7	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub> -CV	11.9	3957
90 días	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	39.8, 53.5, 60.7, 67.4	CV-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> -CA	14.5, 6.6, 1.0, 1.0	3900,2453,420,1072
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	9.6	AH <sub>3</sub> (1)-C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> -CAH <sub>10</sub> -C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	27.3	635
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	6.0	AH <sub>3</sub> (2)	29.6	769
	$\text{Al}^{\text{VI}}(6)$	-0.1	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	12.4	1681
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-4.1	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub> -CV	4.07	3957
2 años	$\text{Al}^{\text{IV}}(5)$	39.8, 53.5, 53.0	CV-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> -CA	16.5, 4.9, 1.3	3900,2453,2915
	$\text{Al}^{\text{VI}}(1)$	8.8	AH <sub>3</sub> (1)-C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	28.7	800
	$\text{Al}^{\text{VI}}(3)$	5.9	AH <sub>3</sub> (2)	23.9	867
	$\text{Al}^{\text{VI}}(6)$	2.1	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub>	21.0	1979
	$\text{Al}^{\text{VI}}(4)$	-4.2	C <sub>3</sub> AS <sub>3-x</sub> H <sub>2x</sub> -CV	3.6	3957

Los resultados de RMN confirman plenamente los presentados por las demás técnicas. En los gráficos de la figura IV.3-15 se detecta que, mientras en la pasta de referencia tan sólo se observa una banda centrada en 10 ppm, en las pastas con adición mineral aparece esta banda y otra de menor envergadura sobre desplazamientos químicos de 60ppm. Esta segunda banda, denominada  $\text{Al}^{\text{IV}}(5)$  en las tablas IV.3-7 y IV.3-8, se ha asociado, fundamentalmente, a la formación de strätlingita (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>), dado que esta fase presenta picos estrechos sobre las 62 ppm correspondientes a aluminios tetraédricamente coordinados (Al(IV)) y sobre las 10 ppm correspondientes a los coordinados octaédricamente (Al(VI)) [158, 159]. La señal correspondiente a esta fase va aumentando en significación a medida que avanza la hidratación de las pastas, hecho que queda probado al observar los datos de contenido y anchura a media altura presentados en la tabla IV.3-8 (obviamente, la anchura a media altura está íntimamente relacionada con el contenido calculado en cada fase, pues es uno de los valores que se emplea en dicho cálculo). El hecho de que la pasta con un 50% de CV muestre el pico a 60ppm bien definido desde el inicio de la hidratación se debe a que también en esa zona existen señales correspondientes a las fases aluminosas presentes en esta adición

mineral. Además, no hay que olvidar que los anhidros del CAC también presentan bandas en esta zona, pues están compuestos por Al(IV) [151, 152].

La identificación de cada una de las componentes que aparecen en la banda sobre 10 ppm es bastante más compleja, pues todos los aluminatos, aluminatos cálcicos y aluminosilicatos cálcicos formados durante la hidratación de estas pastas de cemento, presentan aluminios coordinados octaédricamente. Además, algunos de ellos muestran más de una señal, como la gibbsita que manifiesta dos ambientes octaédricos [160]. Sin embargo, un análisis detallado de los valores expuestos en la tabla sí puede facilitar información relevante al respecto.

Por un lado, de forma general se detecta que en la pasta de referencia (A-Ref), observando la columna alusiva a los contenidos relativos de cada una de las fases sólidas así como los valores de anchura a mitad de altura, el contenido en hidratos hexagonales iniciales disminuye progresivamente, mientras aumenta del mismo modo el contenido en hidrogranate y gibbsita, siendo los dos componentes principales de esta pasta a los 2 años de hidratación, confirmando la existencia del proceso de conversión. Por el contrario, en las pastas con adición mineral, la señal relativa a hidratos hexagonales no se ve disminuida con el tiempo de hidratación y su intensidad permanece bastante estable. Esto es debido a que los hidratos hexagonales iniciales no se transforman únicamente en miembros de la solución sólida granate-hidrogranate, sino también en el hidrato hexagonal strätlingita ( $C_2ASH_8$ ). Esta formación de  $C_2ASH_8$  se aprecia porque en las pastas con adición mineral los valores correspondientes a la señal denominada  $Al^{VI}(1)$ , están más cercanos a los 10-9 ppm, mientras que en la pasta de referencia esta fase aparece a los 12ppm. Si bien en la pastas con HS o CV habrá solapamientos del pico del  $C_2ASH_8$  con el de los hidratos hexagonales iniciales  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$ , el hecho de que la señal  $Al^{VI}(1)$  aparezca en valores cercanos a 10 ppm hace suponer que será debido a la presencia de strätlingita ( $C_2ASH_8$ ) [158, 159], más que a la de los aluminatos cálcicos  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$ , si bien la gibbsita también presenta desplazamientos químicos con valores similares.

En estas pastas de bajo pH también se han identificado señales relativas a los miembros del hidrogranate con silicio en su composición (marcadas como  $Al^{VI}(4)$  y  $Al^{VI}(6)$  en la tabla), así como del monocarboaluminato cálcico durante los primeros días de

hidratación ( $\text{Al}^{\text{VI}}(3)$ ), lo que corrobora su clasificación como precursor de las matrices de aluminosilicatos cálcicos hidratados.

#### Observaciones al microscopio electrónico y análisis EDX.

Las pastas de bajo pH basadas en CAC se evaluaron empleando un microscopio electrónico de barrido equipado con un analizador de EDX a los 90 días de curado. Se eligió esta edad de hidratación porque, en ella, las diferencias entre las pastas con adición mineral y la pasta de referencia eran, según las demás técnicas de caracterización empleadas, muy evidentes, y las fases presentes a esta edad eran ya prácticamente las definitivas (con ligeras evoluciones en las pastas con menor contenido de sílice en su formulación), al menos dentro de los dos años de hidratación analizados en este estudio.

Gracias al empleo de la microscopía electrónica se pudo corroborar la existencia de las fases cuya presencia se manifestó por las técnicas de caracterización anteriormente expuestas y se pudo estimar la distinta composición química de las matrices C-A-H (en el caso de la pasta de referencia) o C-A-S-H (en el caso de las pastas con adición mineral). A continuación se muestran varias de las imágenes obtenidas, así como de los análisis EDX realizados en cada caso. Lo primero que hay que comentar es que las imágenes BSEM tomadas presentaban matrices de cemento con buen aspecto, buena textura y sin microfisuración destacable.

En la figura IV.3-16 se muestra el aspecto que presenta la pasta sin adición mineral (A-Ref). En esta pasta se aprecia un contenido significativo de fases anhidras de diferente composición química, como CA,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  y/o  $\text{C}_4\text{AF}$ . Además, se detectan claramente dos zonas en la pasta hidratada con distinta coloración o tonalidad, una zona gris oscura y otra algo más clara. Se comprobó mediante microanálisis EDX que cada zona presentaba una composición química diferente. Según estos microanálisis, la zona oscura estaba compuesta fundamentalmente por aluminio, como se puede apreciar en el análisis mostrado en la figura IV.3-16 que presenta claramente al aluminio como componente principal y casi único, por lo que se identificó la gibbsita como componente básico en esa zona. En la zona clara, por el contrario, se detectaba una distribución no homogénea de aluminatos cálcicos hidratados; considerando la

limitación que tienen los análisis EDX en cuanto a precisión de resultados, y teniendo en cuenta tanto los porcentajes de elemento medidos como la edad de hidratación de la pasta, se definió como componente principal de esta zona la fase cúbica hidrogranate ( $C_3AH_6$ ). Dos de los análisis EDX llevados a cabo en la zona clara se muestran en la figura IV.3-16.

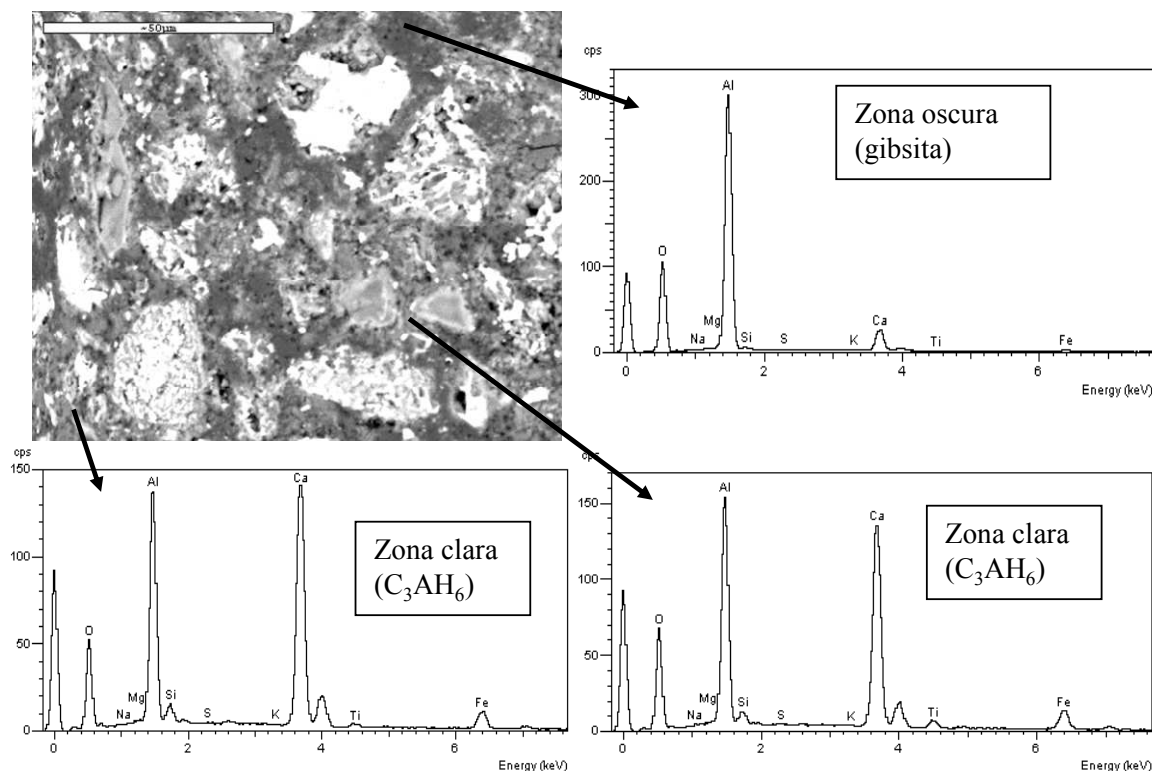


Figura IV.3-16. Imagen (1000x) tomada al microscopio electrónico y microanálisis EDX en la pasta A-Ref a los 90 días de hidratación.

En cuanto a las observaciones realizadas con el microscopio electrónico en las pastas de cemento basadas en CAC con adiciones minerales ricas en sílice, se apreció claramente la existencia tanto de cenizas volantes no reaccionadas, como de gránulos de humo de sílice, o de ambos, en función de la/s adición/es de la formulación base cemento. De hecho, el tamaño de los gránulos de HS era superior al tamaño inicial de los mismos (antes de ser mezclados), lo que hace suponer una aglomeración de los gránulos durante el proceso de amasado. Esto es lógico dado que en el amasado de las pastas no se empleó ningún aditivo que facilitara la completa dispersión de los mismos, ya que se pretendía ver la interacción de las adiciones minerales con el cemento sin añadir otros efectos o posibles sinergias. En las imágenes de la figura IV.3-17, ambas tomadas a 350



aumentos, se presenta el aspecto de estas CV y estos gránulos de HS sin reaccionar en distintas pastas.

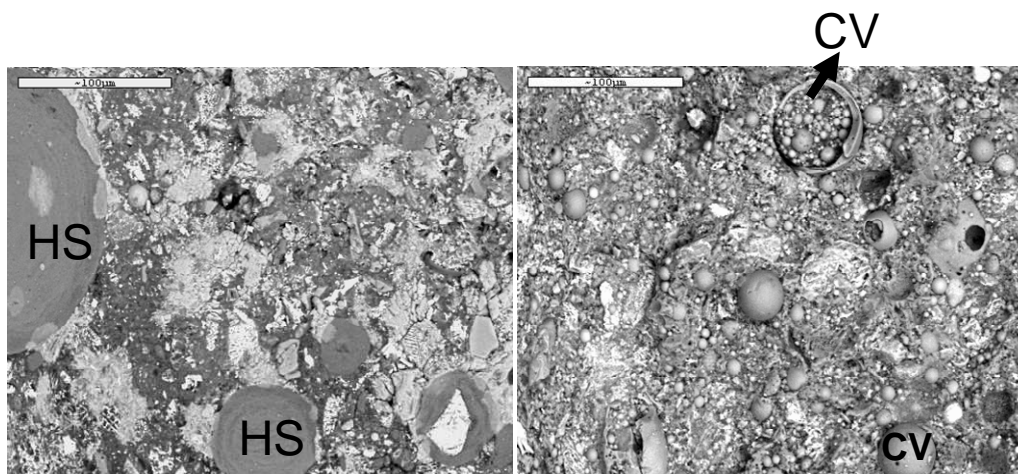


Figura IV.3-17. Imágenes (350x) tomadas al microscopio electrónico. Izda: gránulos de HS en la pasta A-50HS; dcha: cenizas volante sin reaccionar en la pasta A-50CV.

En estas pastas basadas en CAC destaca la detección de placas de strätlingita, muy apreciables en aquellas con un elevado contenido en sílice en su composición y, en especial, en las binarias o ternarias con humo de sílice. Ejemplos de las placas de strätlingita encontradas se muestran en las imágenes de la figura IV.3-18. La mayoría de estas placas, tal y como se muestra en la figura, aparecían en contacto con los gránulos de humo de sílice, ya que son productos de reacción de esta adición con la pasta de cemento. En la imagen de la figura IV.3-19 se muestra a mayores aumentos el crecimiento de estas placas de strätlingita en contacto con el HS, junto con los análisis EDX tanto de la adición como de la fase  $C_2ASH_8$ . Hay que señalar que en el caso del microanálisis de esta última, el contenido en silicio está sobreestimado por la cercanía al gránulo de HS, con elevado contenido en sílice, y que es difícil de discriminar.

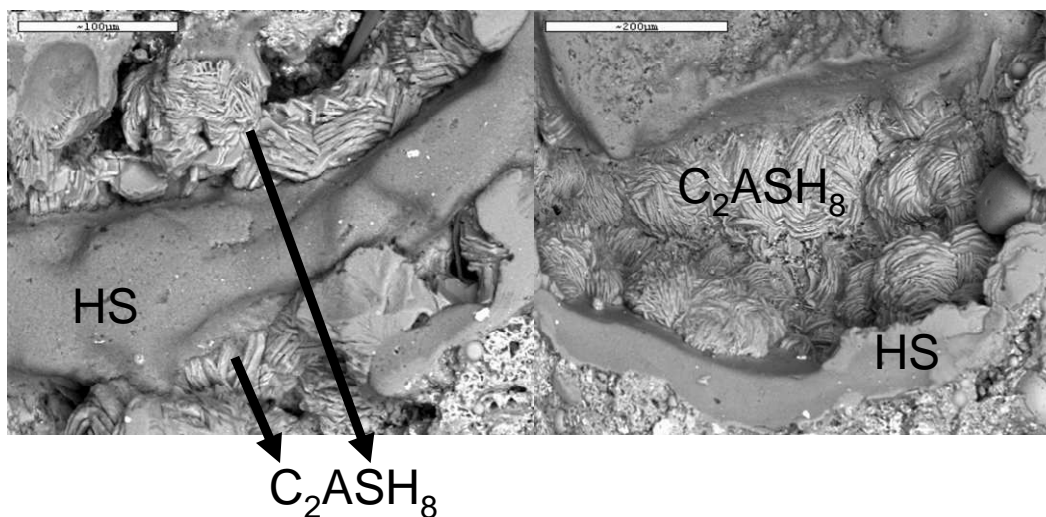


Figura IV.3-18. Imágenes BSEM (350x). Placas de strätlingita formadas alrededor de gránulos de HS. Izda: pasta A-20HS/10CV; dcha: pasta A-50HS.

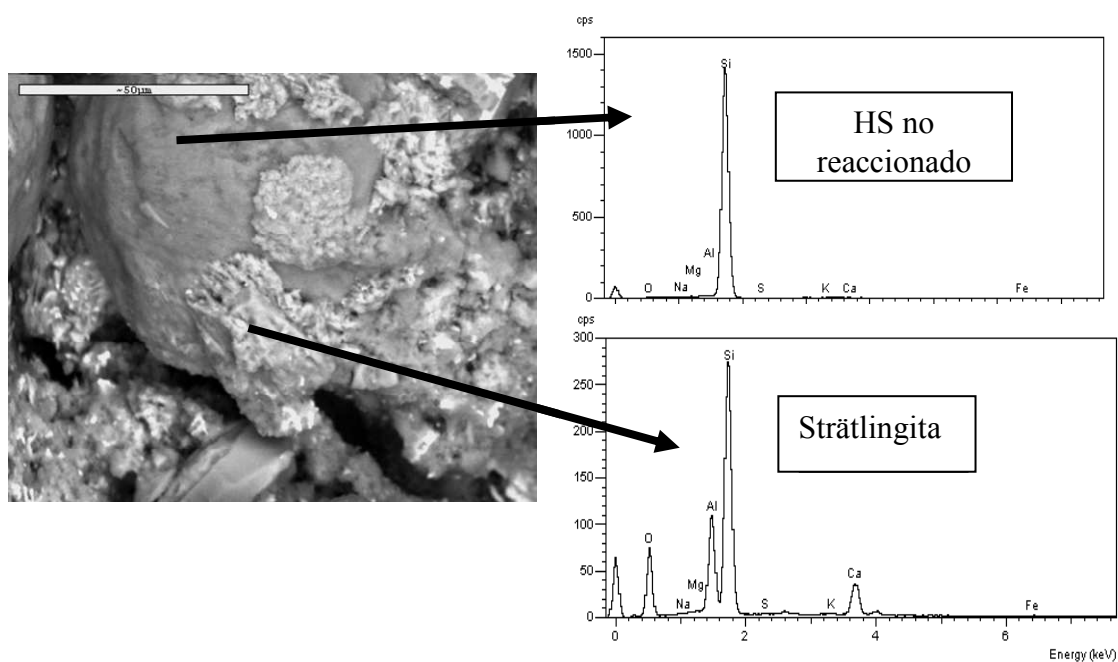


Figura IV.3-19. Imagen BSEM (1000x). Detalle de placas de strätlingita formadas alrededor de gránulos de HS en la pasta A-50HS.

En las pastas con un mayor contenido en sílice, sobre todo en aquellas pastas binarias con humo de sílice en un porcentaje superior al 30%, se aprecian dos tonalidades diferentes en la pasta, como se puede observar en la imagen izquierda de la figura IV.3-17 correspondiente a la pasta A-50HS, y en la imagen mostrada en la figura IV.3-20, de

la misma pasta con menores aumentos, siendo el contenido en sílice superior en las zonas oscuras. Podría decirse, por tanto, que en esas zonas más oscuras la incorporación de silicio a la estructura de las matrices C-A-S-H es superior. Por ejemplo, en la pasta A-50HS la composición química porcentual media obtenida mediante análisis EDX en la zona clara de la pasta es  $\%CaO=68\pm8.6$ ,  $\%SiO_2=14\pm3.8$ ,  $\%Al_2O_3=7.3\pm4.7$ ; mientras que en la zona oscura el contenido en sílice es claramente superior:  $\%CaO=18\pm2.3$ ,  $\%SiO_2=42\pm5.9$ ,  $\%Al_2O_3=26\pm3.9$ . En la pasta ternaria A-20HS/10CV los análisis de ambas zonas presentan proporciones relativas muy similares a los anteriores: zona clara de la pasta:  $\%CaO=47\pm1.3$ ,  $\%SiO_2=9.5\pm1.2$ ,  $\%Al_2O_3=32.3\pm2.1$ ; zona oscura:  $\%CaO=20\pm5.1$ ,  $\%SiO_2=55\pm4.2$ ,  $\%Al_2O_3=22\pm3.9$ .

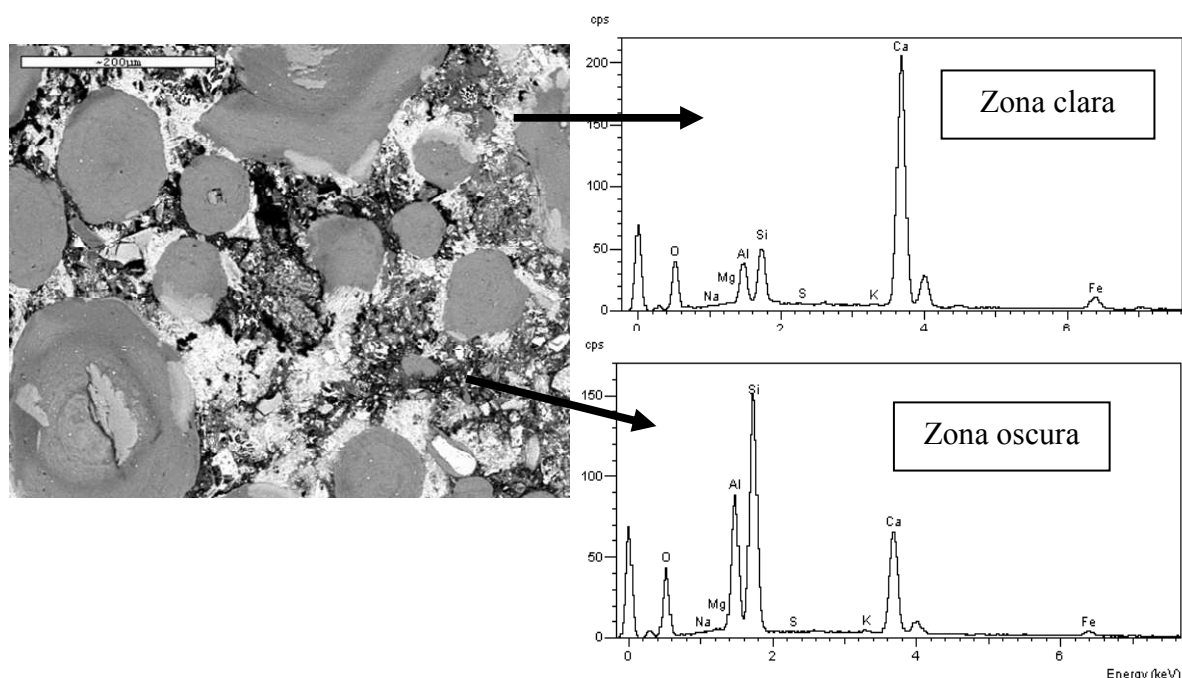


Figura IV.3-20. Imagen (200x) tomada al microscopio electrónico y microanálisis EDX en la pasta A-50HS a los 90 días de hidratación.

En las pastas binarias con cenizas volantes o en las ternarias con bajo contenido en HS (<20%), si bien se pueden distinguir también dos zonas de diferente tonalidad, no son tan evidentes como las presentes en las pastas con más de un 20% de HS. Además, en este caso las zonas más claras parecen estar formadas por mezclas de fases hidratadas con distintos contenidos en calcio, aluminio y silicio, mientras las zonas oscuras están formadas fundamentalmente por fases aluminosas, que serán gibbsita y gel de alúmina

amorfo. Es decir, estas zonas oscuras se asemejan más a aquellas que aparecen en la pasta de referencia.

Se aprecia que, al ser el contenido de sílice en las CV inferior al HS, unido a la menor velocidad de reacción de esta adición mineral, las pastas binarias con CV y las ternarias con bajo contenido en HS, presentan composiciones de las matrices C-A-S-H con un menor porcentaje de sílice. Por ejemplo, en la pasta A-50CV la composición media obtenida mediante análisis EDX fue  $\%CaO=38\pm10$ ,  $\%SiO_2=15\pm6.1$ ,  $\%Al_2O_3=39\pm11$ ; para la pasta A-30CV fue:  $\%CaO=46\pm7.9$ ,  $\%SiO_2=9.6\pm1.8$ ,  $\%Al_2O_3=28\pm3.7$ ; y en la pasta ternaria A-10HS/20CV fue:  $\%CaO=40\pm4.9$ ,  $\%SiO_2=9.7\pm2.5$ ,  $\%Al_2O_3=36.7\pm4.6$ . Estas composiciones, bastante similares entre sí, claramente muestran menor contenido en sílice que la medida en las pastas con más del 20% de HS en su composición. Por tanto, parece que incluso a igualdad de contenido total en sílice de la formulación, la mayor amorficidad de la sílice del HS (con respecto al de las CV), unido a su menor tamaño de partícula, genera la incorporación de mayores porcentajes de silicio en la composición de los aluminosilicatos cálcicos formados.

A pesar de ello, considerando los análisis EDX realizados en las matrices C-A-S-H de estas pastas, existe una relación bastante estrecha entre el contenido total de sílice que se introduce en la formulación de cemento y el contenido en silicio incorporado en las matrices de aluminosilicatos cálcicos. En la figura IV.3-21 se relacionan ambos parámetros incluyendo la pasta sin adición mineral (con un 2.60% de  $SiO_2$  en su composición) y se aprecia una relación claramente exponencial entre ellos, obteniéndose un valor de  $R^2$  superior al 90%, y es a contenidos de sílice en la formulación superiores al 30%, cuando la incorporación de silicio a las matrices C-A-S-H es más efectiva. Esto vuelve a ratificar la eficacia de estas adiciones minerales controlando el proceso de conversión.

Una última apreciación respecto a los EDX realizados es que en las pastas con adición mineral el contenido en álcalis de las matrices C-A-S-H es superior al de la pasta de referencia, por lo que parece existir una retención de álcalis en este tipo de matrices. Esta retención es mayor en las pastas con CV, ya que esta adición introduce significativamente un mayor contenido tanto de sodio como de potasio en la formulación. En la figura IV.3-22 se relaciona el porcentaje de  $Na_2O$  equivalente de la

formulación con el medido en las matrices C-A-S-H de las pastas y se observa claramente que, al incrementarse uno, el otro también lo hace, si bien esta relación no es proporcional. Este hecho podría justificarse por la existencia de cargas superficiales negativas de los aluminosilicatos de calcio, que retendrían de este modo álcalis en su superficie, aspecto que se detalla en la sección IV.5.3.

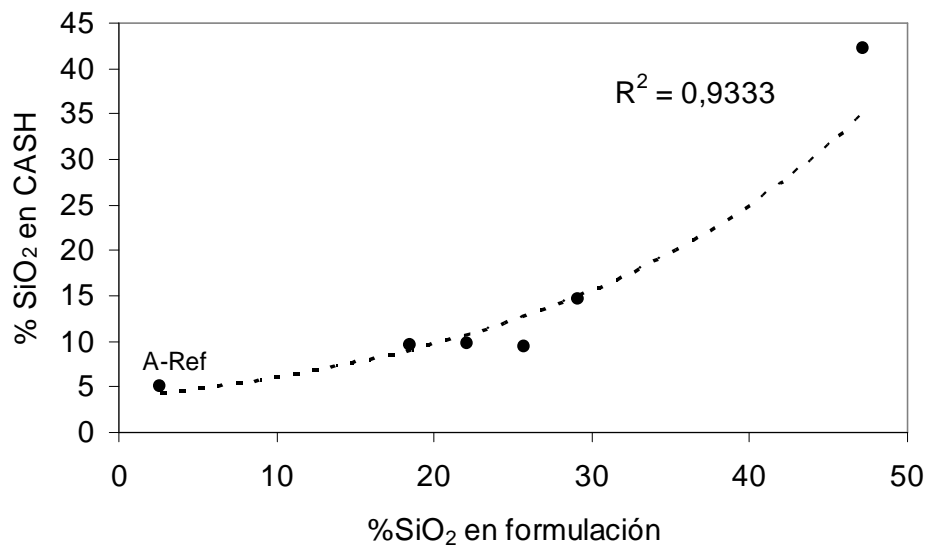


Figura IV.3-21. Relación exponencial entre %SiO<sub>2</sub> de la formulación de cemento y el contenido en sílice de las matrices C-A-S-H. 90 días de hidratación.

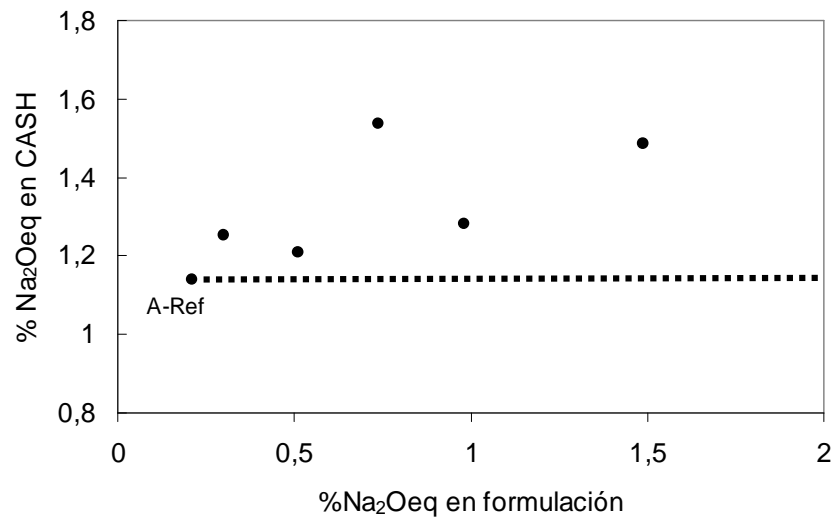


Figura IV.3-22. Relación entre % Na<sub>2</sub>O equivalente de la formulación y el medido en las matrices C-A-S-H de las pastas. 90 días de hidratación.

### Hidratación del CAC en presencia de adiciones minerales.

Como colofón a la caracterización microestructural realizada y a la vista de los resultados obtenidos, se postula cómo sería la hidratación del CAC en presencia de elevados contenidos de adiciones minerales ricas en sílice, como el HS y las CV. Hay que señalar que la hidratación del cemento es un proceso exotérmico y al mismo tiempo altamente dependiente de condiciones experimentales tales como: agitación, temperatura, relación a/c, presencia de álcalis, tiempo, reactividad del cemento (tamaño de partícula y composición) y humedad relativa del ambiente [78, 161]. Por tanto, aun siendo conscientes de la gran cantidad de variables que afectan al proceso de hidratación, este trabajo intenta explicar de un modo cualitativo cómo es la evolución de la hidratación de pastas de CAC en presencia de adiciones minerales, complementando los modelos publicados previamente en la literatura.

Considerando que el CAC empleado está compuesto mayoritariamente por monoaluminato de calcio (CA; con una composición teórica media de 35.4% CaO y 64.6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), es sabido que a partir de esta fase, la hidratación del CAC lleva a la producción final de hidrogranate ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) y gibbsita ( $\text{AH}_3$ , también llamada bohemita) [78-82], lo cual concuerda con los datos obtenidos en este trabajo. Eso sí, como se ha mencionado en la introducción y se ha corroborado en la caracterización llevada a cabo, inicialmente se forman los hidratos metaestables  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , y gibbsita.

Sin embargo, al añadir adiciones minerales con elevado contenido en sílice, se pasa de un sistema de tres componentes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (C-A-H), a un sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (C-A-S-H), con lo que el proceso de hidratación varía considerablemente. La figura IV.3-23 muestra el esquema del mecanismo de reacción que tendría lugar en las pastas de bajo pH basadas en CAC, atendiendo a los resultados obtenidos.

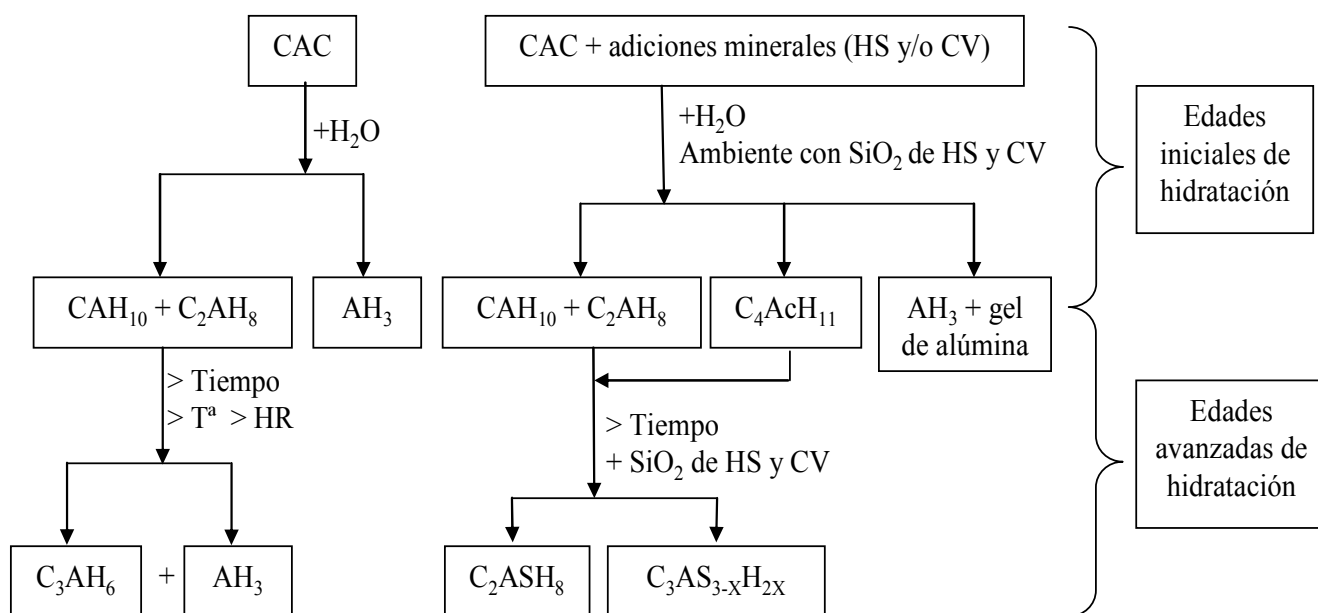


Figura IV.3-23. Hidratación del CAC y de las mezclas de CAC + HS y/o CV.

Con los análisis llevados a cabo, se puede concluir que ya desde el inicio de la hidratación existen diferencias entre ambos sistemas, puesto que en los cementos de bajo pH, la presencia de las adiciones minerales favorece la formación de gel de alúmina y monocarboaluminato cálcico, además de formarse los aluminatos cálcicos hidratados hexagonales típicos de las primeras fases de hidratación del CAC. Además, al avanzar la edad de hidratación, las diferencias entre la composición de las pastas de ambos sistemas van aumentando. En las pastas con adición mineral, los hidratos iniciales ( $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) no evolucionan al  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y a la gibbsita, como ocurre en el CAC, sino que, favorecidos por la presencia masiva de sílice amorfa reactiva de las adiciones minerales y por la presencia del  $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ , que actúa como precursor de este proceso, las fases que se generan son miembros intermedios de la familia del hidrogranate con inclusión de sílice ( $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ) y otros aluminosilicatos cálcicos, entre los que destaca la strätlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ). Además, esta evolución se aprecia desde los 30 días de hidratación

Es decir, desde un punto de vista microestructural, la adición de HS y/o CV en la formulación del cemento, controla o limita el proceso de conversión de las pastas basadas en CAC, entendiéndose como el hecho de impedir que los hidratos hexagonales iniciales,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , evolucionen a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y gibbsita ( $\text{AH}_3$ ). Sin embargo, es importante destacar que el contenido y tipo de adición mineral influye en este control

del proceso de conversión, adquiriendo especial importancia el contenido en sílice amorfa que presenten estas adiciones. A mayor contenido de sílice amorfa en la formulación base cemento, mayor es la formación de strätlingita y mayor la incorporación de silicio en las matrices de los miembros  $C_3AS_{3-X}H_{2X}$ , por lo que, por consiguiente, menor es el proceso de conversión.

#### **IV.3.2- Modificaciones generadas en pastas basadas en OPC como consecuencia de la inclusión de adiciones minerales ricas en sílice. Evolución en el tiempo.**

En la sección IV.2 (ver figura IV.2-11) se determinó claramente que, en las pastas basadas en OPC con inclusión de adiciones minerales, el valor de pH obtenido en el fluido de los poros, tras más de 90 días de hidratación, es linealmente dependiente del porcentaje de sílice existente en la formulación, siendo el pH menor cuanto mayor es este porcentaje. De hecho, con porcentajes de sílice superiores al 50% el pH obtenido a los 90 días era inferior a 11.5, es decir, un punto y medio menos que en la pasta sin adición mineral. Lógicamente, esta relación tan lineal entre el contenido en  $SiO_2$  de la formulación de cemento y el pH de la solución de sus poros, se debe ver reflejada en modificaciones progresivas en las fases sólidas de estas pastas, tal y como se presenta a continuación.

Las modificaciones generadas en las pastas de cemento basadas en OPC al introducir HS y/o CV en su composición, así como la evolución que sufren los hidratos formados con el tiempo de curado, se han estudiado mediante las siguientes técnicas de caracterización: ATD y ATG, DRX, FT-MIR y FT-NIR, y, por último, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX.

##### *Análisis térmico diferenciales y termogravimétricos ATD/ATG.*

De los análisis ATD/ATG llevados a cabo se pueden extraer varias diferencias fundamentales entre la hidratación que se produce en la pasta de referencia sin adición mineral (B-Ref) y las pastas con adiciones minerales ricas en sílice. De hecho, estas diferencias se ven acentuadas a medida que aumenta el contenido en sílice que presenta la formulación base cemento, y a medida que se incrementa el tiempo de hidratación.



En la figura IV.3-24 se muestran los análisis ATD obtenidos en la pasta de referencia B-Ref a los 2 y 90 días de hidratación. En ellos se detectan a todas las edades de hidratación dos efectos endotérmicos claros: el primero de ellos aparece a temperaturas inferiores a 350°C y se corresponde con la deshidratación principal de los geles C-S-H (puesto que estos geles sufren deshidratación a lo largo de un rango de temperatura bastante más amplio), silicatos cálcicos hidratados que son el principal producto de hidratación de los cementos OPC, y de la etringita (sulfoaluminato de calcio hidratado) [128, 129]. El segundo de los efectos endotérmicos aparece entre 400 y 500°C, aproximadamente, y corresponde a la deshidratación del hidróxido de calcio cristalino [128, 129], conocido como portlandita (CH empleando la nomenclatura química del cemento), principal fuente alcalina para la solución de los poros de las pastas de cemento basadas en OPC. Además, es destacable que, si bien el efecto correspondiente a los geles C-S-H y a la etringita se mantiene más o menos estable a lo largo del tiempo de hidratación, el debido a la portlandita parece aumentar de intensidad con el proceso de hidratación. Por último, en esta pasta B-Ref aparece un tercer pico endotérmico entre 650 y 750°C que se atribuye a la existencia de carbonatos cálcicos, seguramente calcita [128, 129].

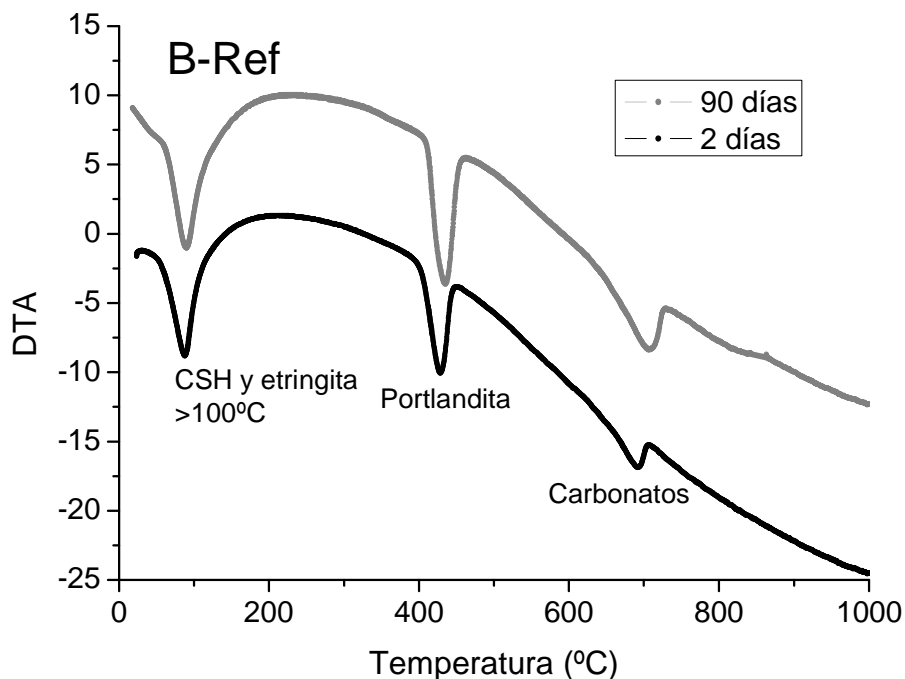


Figura IV.3-24. ATDs de la pasta B-Ref (OPC sin adición mineral) tras 2 y 90 días de hidratación.

Sin embargo, el comportamiento difiere considerablemente en las pastas de bajo pH con adición mineral. Como ejemplo, en la figura IV.3-25 se presentan los ATD determinados en la pasta ternaria de bajo pH B-35HS/30CV a los 2, 7 y 30 días de curado. A los dos días de hidratación, no existen diferencias apreciables entre el ATD de esta pasta ternaria de bajo pH y el determinado para la pasta sin adición mineral. Sin embargo, en la pasta de bajo pH se observa cómo el pico endotérmico de la portlandita ( $\text{CH}$ , entre  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ) disminuye con el tiempo, siendo a 7 días mucho menor que el observado tras dos días de hidratación, y prácticamente inapreciable a los 30 días de curado, donde predominan los geles C-S-H. Eso sí, al igual que en la pasta de referencia, aparecen fases carbonatadas a todas las edades de hidratación evaluadas.

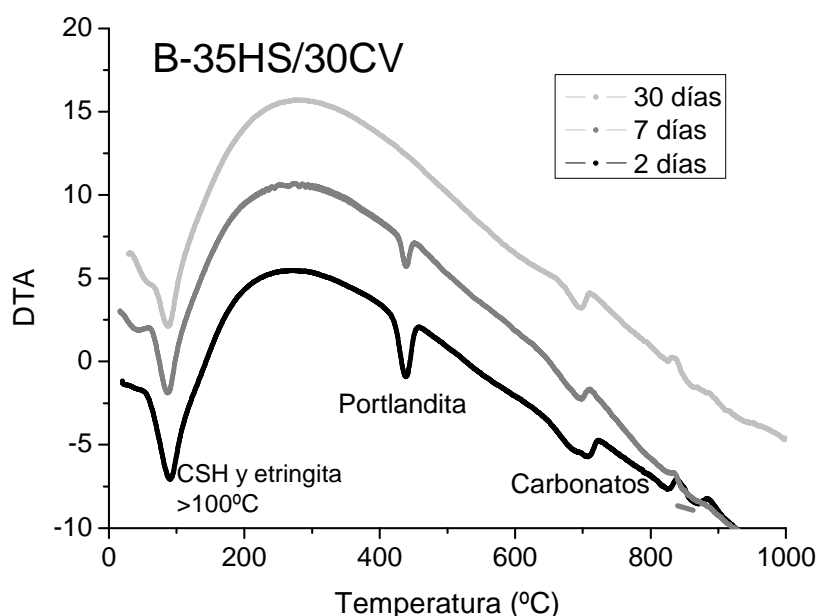


Figura IV.3-25. ATDs de la pastas B-35HS/30CV tras 2, 7 y 30 días de hidratación.

Sin embargo, la disminución del efecto endotérmico correspondiente a la portlandita a medida que avanza la hidratación, no ocurre en todas las pastas de bajo pH basadas en OPC al mismo tiempo y es muy dependiente del contenido en adición mineral que presentan las mismas o, mejor dicho, del contenido total de sílice que tiene la formulación base cemento y del tipo de adición empleada. Para constatar este hecho, en la figura IV.3-26 se presentan los análisis térmico-diferenciales y termogravimétricos obtenidos en diversas pastas con adición mineral tras 90 días de hidratación, indicando el contenido total en sílice de cada una de las pastas. Se contempla que el efecto

endotérmico propio de la CH desaparece completamente a los 90 días de hidratación en aquellas muestras que presentan un mayor contenido en adición mineral, con un porcentaje de sílice en su formulación superior al 55%. Por el contrario, en la pasta con poco contenido en adición mineral (B-10HS/10CV), el pico asociado a la portlandita es muy notable, y en la pasta con 40% de HS aún se observa presencia de esta fase (si bien el efecto endotérmico es mucho menos significativo en este caso). Este proceso de desaparición de la portlandita se produce como consecuencia de la reacción puzolánica que tiene lugar entre el hidróxido de calcio (constituyente único de esta fase) y el  $\text{SiO}_2$  presente en las adiciones minerales empleadas, dando lugar a la formación de geles C-S-H, con la consiguiente liberación de agua [55, 58].

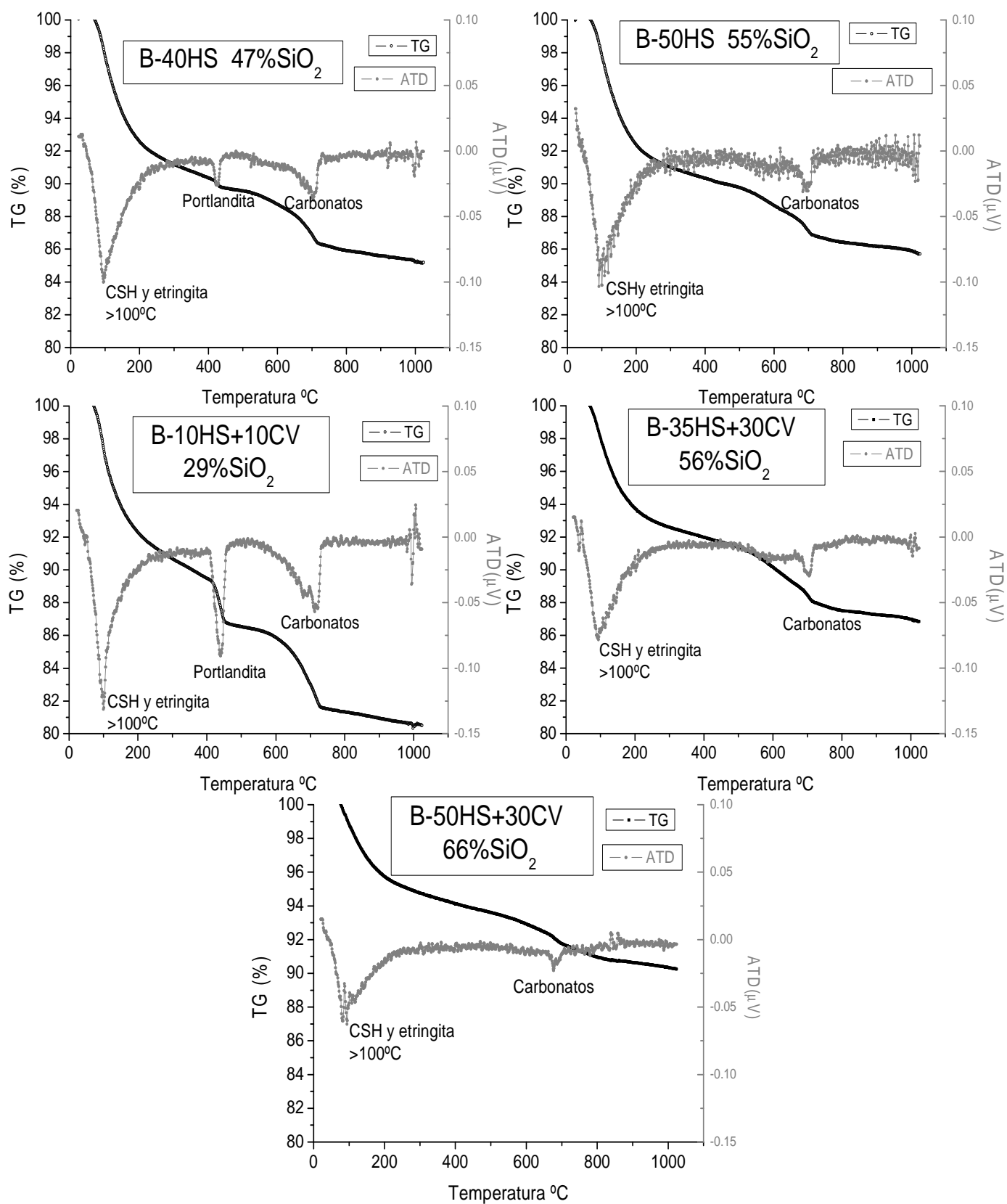


Figura IV.3-26. ATDs/ATGs de varias pastas basadas en OPC con adición mineral a los 90 días de hidratación.

Además, este proceso de desaparición de la portlandita generado como consecuencia de la reacción puzolánica, no es reversible, dado que a edades mayores de hidratación los análisis ATD/ATG obtenidos en las distintas pastas evaluadas, no difieren de aquellos medidos a los 90 días de hidratación, como se puede apreciar en los gráficos de la figura IV.3-27. Por lo tanto, parece que tal y como también ocurría en las pastas de bajo pH basadas en CAC, en las basadas en OPC la mayor parte de los cambios microestructurales se producen durante los primeros 90 días de hidratación y, una vez pasado este tiempo, las modificaciones que se puedan generar son menos significativas. Lo que sí es destacable es que el contenido en hidratos es significativamente superior en el caso de las muestras tras un año de hidratación que tras 90 días, puesto que a 90 días la pérdida total de masa era inferior al 75% en casi todas las pastas analizadas, mientras que transcurrido un año la pérdida ronda el 85%.

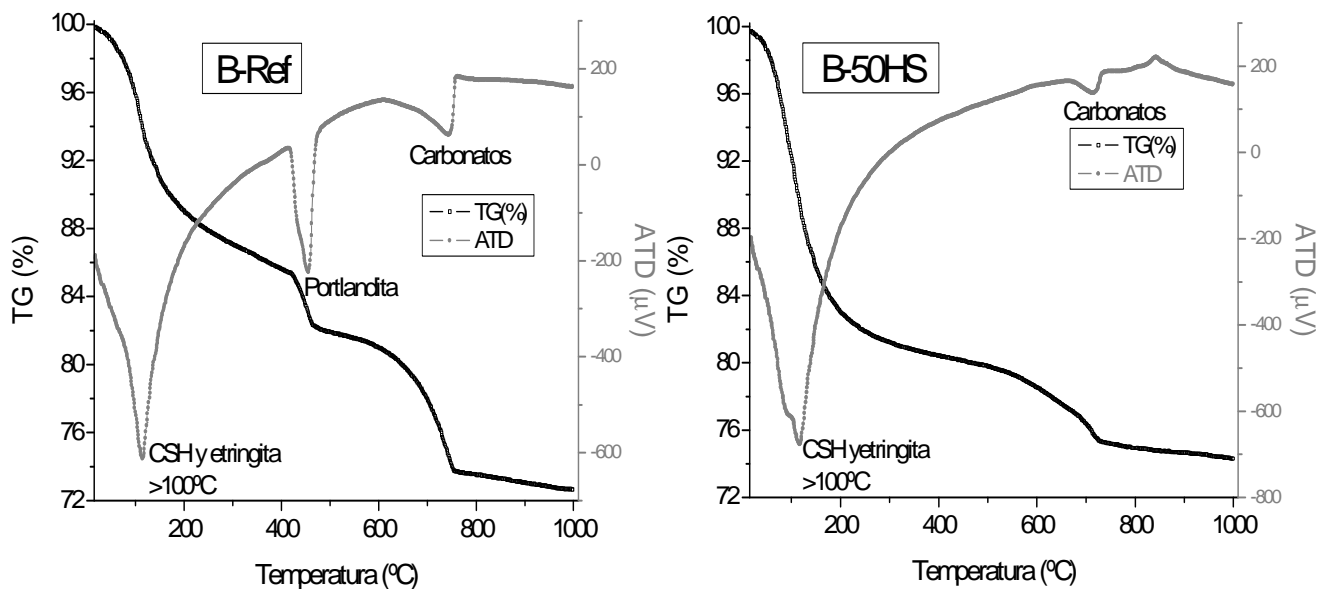


Figura IV.3-27. ATDs/ATGs de las pastas B-Ref y B-50HS tras 1 año de hidratación.

En la figura IV.3-28 se muestra el contenido en portlandita a los 90 días y al año de hidratación de diferentes pastas analizadas, obtenido mediante los análisis TG, indicando el contenido en sílice de la formulación base cemento. Se observa que, a los 90 días de curado, se necesita un contenido en sílice superior al 55% para eliminar completamente esta fase (CH) y, tras un año de hidratación, en todas las formulaciones con más de un 50% de sílice en su composición, no se detecta esta fase, con independencia del tipo de adición empleado (aunque en este caso, todas presentan HS en formulación binaria o en formulación ternaria con CV). Además, en la pasta con un

47% de sílice total, también prácticamente ha desaparecido la portlandita al año de curado, por lo que se evidencia que de los 90 días al año de hidratación, la reacción puzolánica sigue teniendo efecto, si bien de un modo menos significativo que durante los 90 primeros días. Hay que señalar que, tanto en la pasta de referencia como en aquellas pastas con porcentajes de sílice inferiores al 30%, el contenido en portlandita es muy similar a ambas edades de curado. Por último se debe añadir que, si bien en la gráfica se observan contenidos de CH en las pastas B-50HS y B-50HS/30CV, (ambas con un contenido en  $\text{SiO}_2 \geq 55\%$ ), esto se debe a que con la técnica de análisis empleada se detecta una ligera pérdida de peso en ese rango de temperatura, pero observando los resultados del ATD, y los referentes a los DRX, esta pérdida de peso no debe ser asociada a la presencia de portlandita sino a procesos de deshidratación de los geles C-S-H presentes, que aunque se deshidratan fundamentalmente a temperaturas menores de  $350^\circ\text{C}$ , sufren deshidratación a lo largo de un rango de temperatura bastante más amplio, como se ha comentado previamente [128, 129].

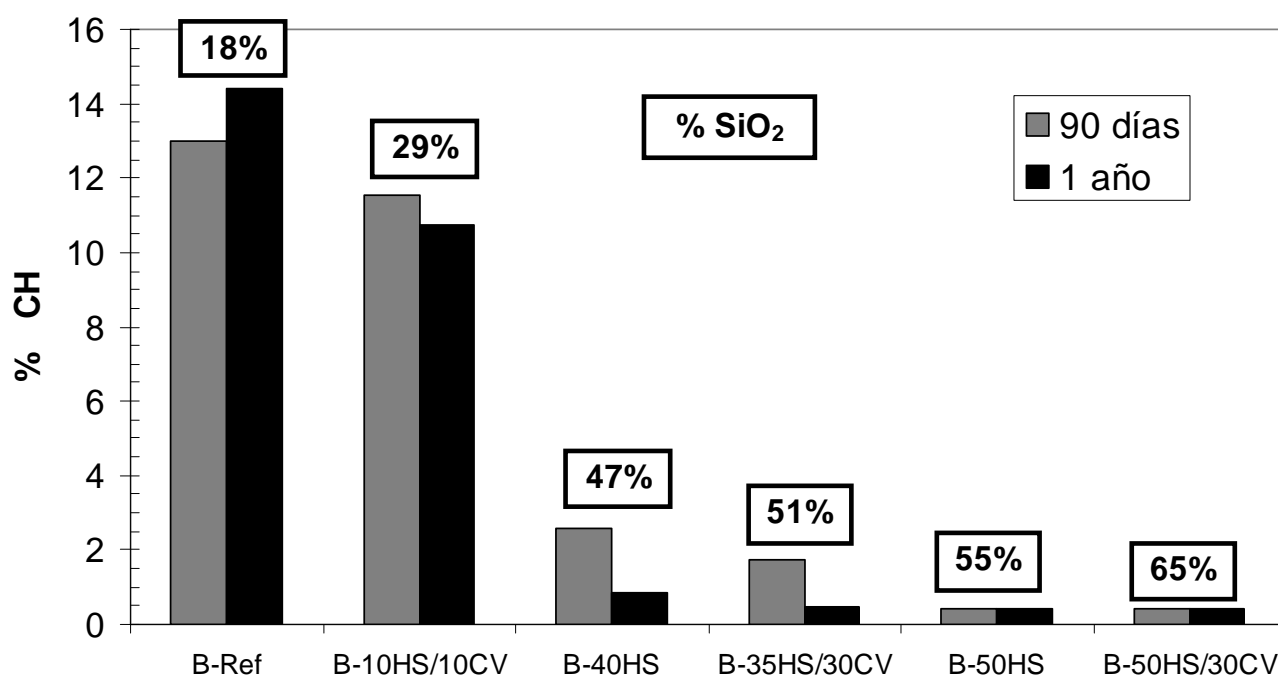


Figura IV.3-28. Contenido en portlandita de diferentes pastas basadas en OPC a los 90 días y al año de hidratación.

El hecho de que, a largo plazo, la desaparición de la CH depende más del contenido total de sílice que del tipo de adición empleada lo corrobora el que en dos pastas de diferente formulación (B-50HS y B-35HS/30CV), pero prácticamente idéntico

porcentaje en  $\text{SiO}_2$ , los contenidos de CH tras un año de hidratación son muy similares. Sin embargo, estos resultados prueban la menor velocidad de reacción de las cenizas volantes puesto que, a los 90 días de curado, en la pasta B-35HS/30CV el porcentaje de peso asociado a la portlandita es mayor que en la pasta B-50HS. Estos resultados concuerdan con los mostrados en la sección IV.2.2 sobre “*Evolución del pH del fluido de los poros de las pastas basadas en OPC*”. En ellos se observaba que, tanto las cenizas volantes como las escorias no disminuían significativamente el valor de pH respecto a la pasta de referencia, ni siquiera con un 50% de adición mineral, durante los primeros 90 días de hidratación; sin embargo, sí era efectivo el efecto sinérgico de las CV en combinación con importantes contenidos de HS.

En trabajos previos, *Hong y Glasser* [59] determinaron que sería suficiente reemplazar entre un 15–20% de cemento por HS para eliminar toda la portlandita presente en la pasta de cemento, mientras *Durning y Hicks* [56] aumentaban el porcentaje de HS necesario al 30%. Sin embargo, en el presente estudio se ha demostrado que, incluso tras un año de hidratación, con un 40% de humo de sílice se observan pequeñas trazas de portlandita. Además, otros autores [125] también detectan presencia de portlandita en pastas de cemento con contenidos en HS superiores al 30%. Por lo tanto, se concluye que esta eliminación total con los contenidos de HS definidos en [59] y [56], solo sería posible si la adición mineral está perfectamente dispersada por toda la muestra, de forma que la superficie específica de partículas de HS que pueda reaccionar con el cemento sea máxima. Como se mencionó anteriormente, durante la fabricación de las pastas de cemento de este estudio microestructural no se emplearon aditivos que ayudaran en la dispersión de las partículas de las adiciones minerales y, por tanto, tal y como se aprecia en las imágenes tomadas al microscopio electrónico que se enseñan en las siguientes páginas, algunas de las partículas de HS no estaban adecuadamente diseminadas por toda la muestra, llegando incluso a formar aglomerados. El no empleo de aditivos químicos (como los superplastificantes) se debió a que no se quería añadir elementos que pudieran interferir en los procesos de hidratación entre el cemento y las adiciones minerales, ya que, si bien estos aditivos superplastificantes no parecen modificar las fases hidratadas a edades de curado superiores a 7 días, ciertos autores sí han observado pequeñas modificaciones durante la etapa inicial de endurecimiento [162].

### Difracción de rayos-X.

Como en el caso de las pastas basadas en CAC, la información extraída a partir de la difracción de rayos X es complementaria de la presentada en la sección anterior, correspondiente a los análisis ATD/ATG. La figura IV.3-29 muestra los difractogramas obtenidos en la muestra de referencia y en dos muestras binarias de bajo pH con HS en su composición (B-40HS y B-50HS), a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación. La figura IV.3-30 presenta aquellos correspondientes a tres muestras ternarias con HS y CV, una con poco porcentaje de adición (B-10HS/10CV) y dos pastas de bajo pH, con elevado contenido en adición mineral (>50%): B-35HS/30CV y B-50HS/30CV. Además, la tabla IV.3-9 muestra, a modo de resumen, las fases cristalinas presentes en la pasta de referencia (B-Ref) y en las pastas de las figuras IV.3-29 y IV.3-30, así como una indicación del contenido estimado en cada una de ellas (estimación semicuantitativa).

Tabla IV.3-9. Composición mineralógica de las pastas basadas en OPC a distintos tiempos de hidratación.

<b>Muestra</b>	<b>B-Ref</b>				<b>B-40HS</b>				<b>B-50HS</b>			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
C <sub>2</sub> S	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>3</sub> S	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>4</sub> AF	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Gel C-S-H	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Portlandita	xxx	xxx	xxx	xxx	xx	xx	x	x	xx	x	x	-
Calcita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Etringita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cuarzo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Muestra</b>	<b>B-10HS/10CV</b>				<b>B-35HS/30CV</b>				<b>B-50HS/30CV</b>			
Tiempo de hidratación (días)	2	7	30	90	2	7	30	90	2	7	30	90
C <sub>2</sub> S	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>3</sub> S	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>4</sub> AF	x	x	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-
Gel C-S-H	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Portlandita	xxx	xxx	xxx	xxx	xx	x	-	-	xx	x	-	-
Calcita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Etringita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cuarzo	-	-	-	-	xx	xx	x	x	xx	xx	xx	xx

x: <10%; xx: 10-20%; xxx: >20%.



Se observa que la pasta de referencia y aquella que tiene un porcentaje total de adición mineral bajo (20%), presentan difractogramas muy semejantes a las cuatro edades de hidratación analizadas, mostrando portlandita como fase cristalina mayoritaria durante todo el período. Además también se aprecian los picos correspondientes a la etringita y a los anhídros  $C_2S$ ,  $C_3S$  y  $C_4AF$ , destacando también la presencia de fases carbonatadas y de ciertos picos que se pueden asociar a hidratos presentes en los geles C-S-H (si bien la identificación de estos silicatos cálcicos hidratados mediante DRX no es muy efectiva, dada su baja cristalinidad).

Por el contrario, las pastas con un contenido en adición mineral superior al 40%, presentan difractogramas diferentes a las dos pastas anteriores y, además, se aprecian modificaciones tanto a medida que aumenta la edad de hidratación en cada una de las pastas como al aumentar el contenido en adición mineral de las mismas (comparándolas entre sí). Lo primero que se puede decir es que los DRX de las pastas de bajo pH basados en OPC indican la presencia de fases hidratadas más amorfas, lo que se desprende de la existencia de una línea base menos plana en comparación con los DRX definidos para la pasta sin adición mineral. Por tanto, tal y como ocurría en las pastas basadas en CAC, parece claro que la inclusión de HS y CV en pastas de OPC aumenta la amorficidad de las mismas, es decir, la formación de compuestos hidratados menos cristalinos.

Otro de los aspectos que destacar es que el contenido en portlandita va disminuyendo con el tiempo de curado e incluso desaparece totalmente a los 90 días en aquellas pastas con más de un 50% de adición mineral, permaneciendo ciertas trazas de esta fase cristalina en las pastas de bajo pH con un reemplazo de cemento inferior al 50%, mientras que en la pasta de referencia y las pastas con adición pero que no se pueden catalogar como de bajo pH, el contenido en portlandita no decrece e incluso aumenta con la hidratación. Hay que recordar que en los DRX no se debe hablar de contenidos de fases como tal, debido a que se trata de análisis semicuantitativos, si bien los comentarios realizados a este respecto están asociados al número de cuentas medido para cada fase, que puede dar una ligera idea sobre dicho contenido.

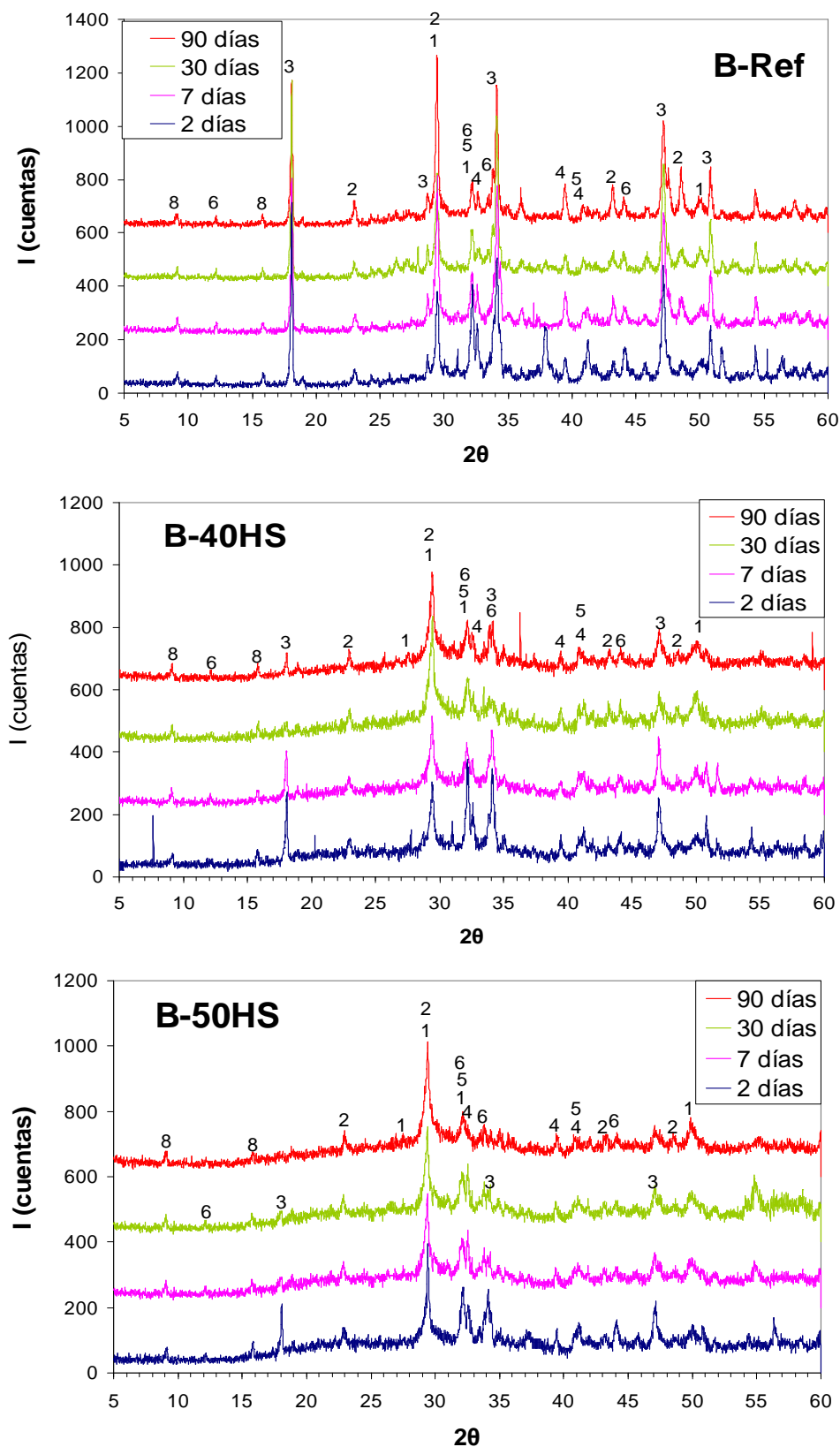


Figura IV.3-29. Difractograma de pastas basadas en OPC a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación (B-Ref, B-40HS y B-50HS). 1: gel C-S-H; 2:  $\text{CaCO}_3$ ; 3: portlandita ( $\text{CH}$ ); 4:  $\text{C}_2\text{S}$ ; 5:  $\text{C}_3\text{S}$ ; 6:  $\text{C}_4\text{AF}$ ; 7: cuarzo; 8: etringita

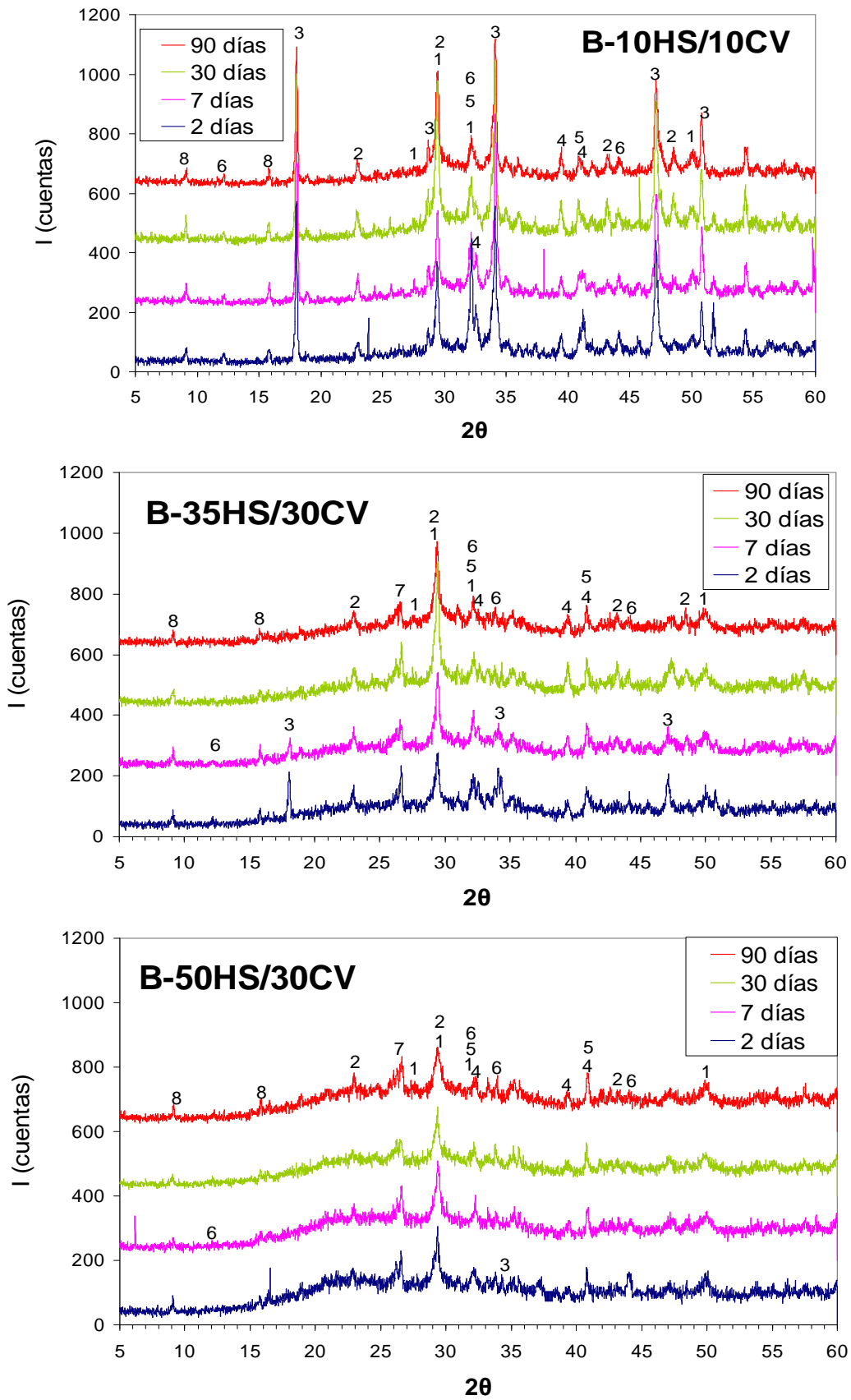


Figura IV.3-30. Difractograma de pastas basadas en OPC a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación (B-10HS/10CV, B-35HS/30CV y B-50HS+/0CV). 1: gel C-S-H; 2: CaCO<sub>3</sub>; 3: portlandita (CH); 4: C<sub>2</sub>S; 5: C<sub>3</sub>S; 6: C<sub>4</sub>AF; 7: cuarzo; 8: etringita

En los DRXs de las pastas de bajo pH, se observan también los picos referentes a las fases anhidras del OPC, belita ( $C_2S$ ), alita ( $C_3S$ ) y  $C_4AF$ . Los de los silicatos cálcicos se detectan a todas las edades de hidratación analizadas, si bien parecen tener mayor intensidad en la pasta sin adición mineral (B-Ref). En cuanto al  $C_4AF$ , a los 90 días de hidratación no aparece en las pastas con más de un 40% de adición mineral, ni a los 30 días en las que tienen más de un 60% de HS más CV. Esta desaparición progresiva de esta fase anhidra, que no ocurre ni en la pasta de referencia ni en aquellas con bajo contenido en HS y/o CV, se puede asociar a la incorporación de aluminio en la estructura de los geles C-S-H, fenómeno que se comenta más en profundidad en los espectros de infrarrojo obtenidos en estas pastas.

Los picos atribuidos a la etringita también se pueden identificar en todas las mezclas analizadas, así como la presencia de fases carbonatadas. Además, en las pastas con un contenido en cenizas volantes importante se detecta el pico correspondiente al cuarzo, indicativo de que no ha reaccionado toda la adición mineral presente en la formulación (ver difractograma de las CV mostrados en la figura III.1-4 del apartado experimental).

En cuanto a los difractogramas obtenidos a edades de hidratación superiores, en la figura IV.3-31 se muestran los correspondientes a las pastas B-Ref, B-40HS, B-50HS y B-35HS/30CV tras un año de hidratación. En la pasta de referencia se observan las mismas fases que a los 90 días de hidratación y, en las pastas de bajo pH, también las fases existentes son muy similares a las presentes tras 90 días pero destaca que, en ciertas pastas que presentaban pequeños contenidos de portlandita a edades inferiores de curado (como la pasta B-40HS), tras un año de hidratación no se detectan los picos correspondientes a esta fase, indicando que la reacción puzolánica ha seguido evolucionando. Además, en esta misma muestra B-40HS ya tampoco se detecta el pico correspondiente a la fase anhidra  $C_4AF$ , apoyando la hipótesis anteriormente planteada de incorporación progresiva de aluminio en los geles C-S-H formados en las pastas de bajo pH.

La presencia de etringita en los DRX obtenidos en las pastas de bajo pH concuerda con los cálculos termodinámicos publicados en la literatura [163], donde se postula que esta

fase empieza a ser inestable a valores de pH por debajo de 10, valor que no se ha alcanzado en las pastas analizadas en este estudio.

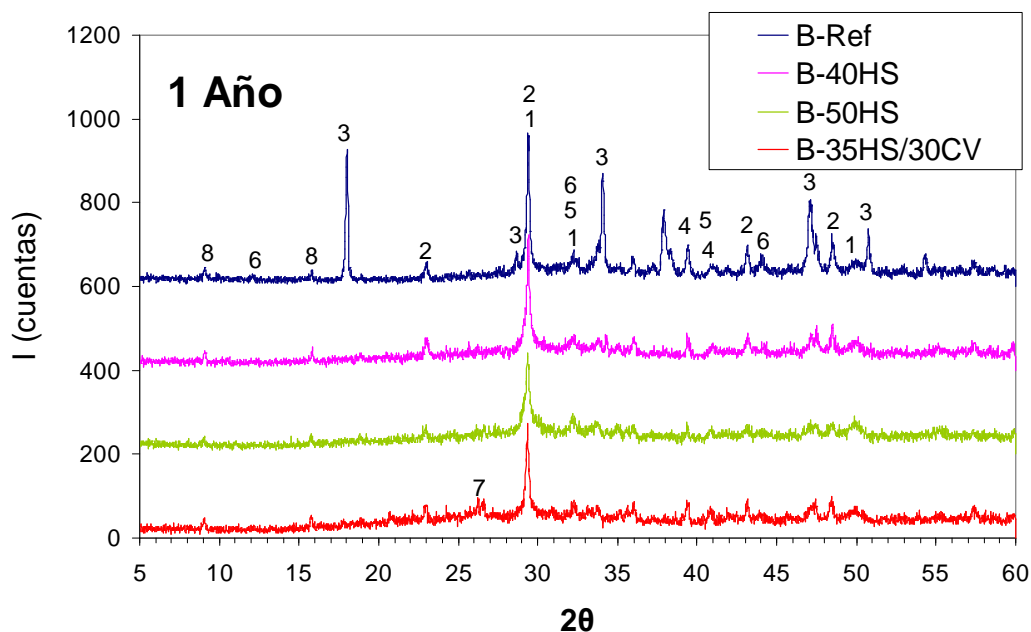


Figura IV.3-31. Difractograma de pastas basadas en OPC al año de hidratación (B-Ref, B-40HS, B-50HS y B-35HS/30CV). 1: gel C-S-H; 2:  $\text{CaCO}_3$ ; 3: portlandita (CH); 4:  $\text{C}_2\text{S}$ ; 5:  $\text{C}_3\text{S}$ ; 6:  $\text{C}_4\text{AF}$ ; 7: Cuarzo; 8: etringita

#### Espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR) y cercano (FT-NIR).

Siguiendo el mismo esquema que en las pastas basadas en CAC, en primer lugar se presenta la caracterización realizada empleando espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR) y, posteriormente, la llevada a cabo utilizando espectroscopía de infrarrojo cercano (FT-NIR). La espectroscopía de infrarrojo medio es una de las técnicas más eficaces para caracterizar la estructura de los geles C-S-H formados en los cementos basados en OPC dada la complejidad de su estructura molecular con relaciones C/S variables, así como la pobre cristalinidad de estos silicatos hidratados.

En la figura IV.3-32 se muestran los espectros de infrarrojo medio obtenidos en la pasta de referencia (B-Ref), en la figura IV.3-33 los de la pasta B-40HS, en la figura IV.3-34 los de la pasta B-50HS y en la figura IV.3-35 los correspondientes a las pasta B-

35HS/30CV. En los tres casos se muestran los espectros obtenidos a los 2, 7, 30 y 90 días de hidratación.

Todas las muestras analizadas presentan un complejo grupo de bandas en el rango comprendido entre  $800$  y  $1200\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones de tensión simétricas y asimétricas de enlaces Si-O, y un conjunto de bandas entre  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  debidas a la deformación de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  [164].

En los espectros de la pasta de referencia se detectan portlandita y geles C-S-H como principales fases sólidas formadas. En la región de tensión de los hidroxilos se identifica una banda a  $3644\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a los enlaces O-H de la portlandita, y una banda a  $3432\text{ cm}^{-1}$ , asociada a vibraciones de tensión de los enlaces OH del agua [165]. Se aprecia claramente que la banda asociada a la portlandita aumenta su importancia al aumentar la edad de hidratación. A frecuencias más bajas, pero todavía dentro de la “región del agua”, aparece una primera banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  relativa a vibraciones de flexión O-H del agua [140]. En la pasta de referencia, las principales bandas que se pueden asociar a los geles C-S-H se detectan a  $973\text{cm}^{-1}$  y  $458\text{cm}^{-1}$  [164]. La primera de ellas se atribuye a vibraciones de tensión Si-O en geles C-S-H con una estructura tipo jenita, indicativo de que tienen relaciones C/S elevadas ( $>1.2$ ). La banda alrededor de  $610\text{-}620\text{cm}^{-1}$  también se puede asociar a la presencia de geles de silicatos o aluminosilicatos dado que se relaciona con tensiones simétricas de Si-O-Si y Al-O-Si [166]. Del mismo modo, las bandas entre  $400$  y  $520\text{ cm}^{-1}$  se deben a la deformación de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}$  o  $\text{Al}$ ). Por otro lado, las bandas correspondientes a la etringita se localizan alrededor de  $1100\text{cm}^{-1}$  y  $610\text{cm}^{-1}$  [167]. Sin embargo, las bandas de tensión Si-O se pueden ver solapadas por bandas  $\text{SO}_4^{2-}$  de la etringita, por lo que la banda localizada a  $1120\text{cm}^{-1}$  en los espectros de la pasta B-Ref puede atribuirse a la presencia de geles C-S-H [164] cuya señal se solapa con la de la banda principal de la etringita. Por último, y de la misma manera que con las demás técnicas empleadas, también se aprecia la existencia de fases carbonatadas que se han podido ir formando durante el curado de las pastas analizadas. La banda sobre  $1470\text{-}1480\text{cm}^{-1}$  se asocia a tensiones asimétricas del  $\text{CO}_3^{2-}$  en aragonito y vaterita, la de  $1427\text{cm}^{-1}$  a tensiones asimétricas del  $\text{CO}_3^{2-}$  en calcita, la que aparece a  $874\text{cm}^{-1}$  se corresponde con flexiones fuera de plano de  $\text{CO}_3^{2-}$  de calcita y vaterita, la de  $856\text{cm}^{-1}$  está asociada a vibraciones de flexión de  $\text{CO}_3^{2-}$  en aragonito [142], y, finalmente, la banda a  $713\text{cm}^{-1}$  se asocia a un pico

adicional de calcita [168]. Por lo tanto, parece que son varias las especies carbonatadas que se forman, si bien, dada la desaparición con la edad de hidratación de la banda a  $1473\text{cm}^{-1}$  y el aumento de intensidad de las bandas a  $1427\text{cm}^{-1}$  y  $713\text{cm}^{-1}$  con el tiempo, se puede decir que la calcita es la especie carbonatada predominante en esta pasta a edades de curado avanzadas.

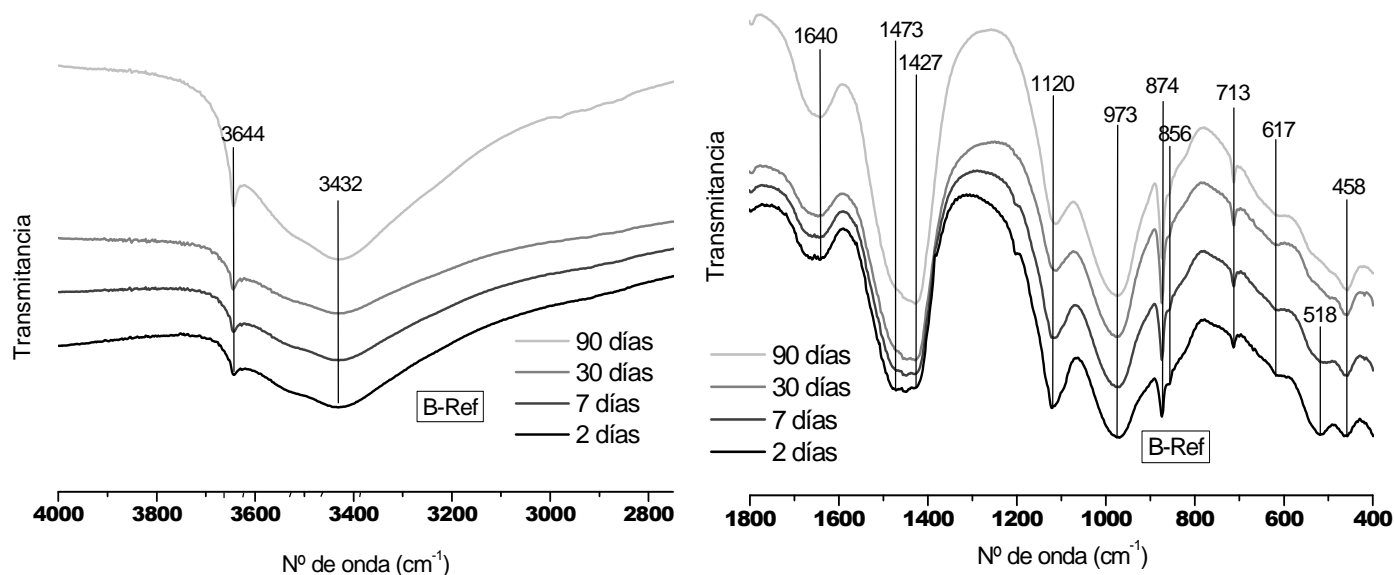


Figura IV.3-32. Espectros FT-MIR de la pasta B-Ref a 2, 7, 28 y 90 días.

Observando los espectros de las pastas de bajo pH basadas en OPC, la primera diferencia significativa con los espectros obtenidos en la pasta de referencia se detecta en la “región del agua”, donde se aprecia claramente como la banda a  $3644\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la portlandita, presenta una intensidad mucho menor e incluso desaparece en varias de las pastas a los 90 días de hidratación. Además, en aquellas pastas en las que aparece, como la pasta B-40HS, su intensidad es muy baja, lo que indica un contenido escaso de esta fase. Por lo tanto, se vuelve a confirmar la eficacia de las adiciones minerales empleadas en las pastas de bajo pH para eliminar la presencia de portlandita. Además, dentro de esta misma región, parece apreciarse una mayor amplitud de la banda centrada en  $3450\text{cm}^{-1}$  en las pastas con elevados contenidos de adición mineral. Esta banda se atribuye a enlaces superficiales de hidrógeno de especies OH (O–H–O–H). El hecho de que esta banda aumente en amplitud en las pastas de bajo pH puede deberse a la presencia de geles C-S-H con una estructura parecida a la tobermorita [169], es decir, con bajas relaciones C/S, una mayor polimerización de cadenas de silicatos y un mayor contenido de enlaces de hidrógeno débiles entre capas.

Por tanto, mientras que en la pasta sin adición mineral, los espectros de IR-medio hablaban de geles C-S-H tipo jenita (de fórmula genérica  $9\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), en las pastas de bajo pH los geles C-S-H presentan una estructura diferente, tipo tobermorita (de fórmula genérica  $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [26, 170]. Esto lo prueban algunas de las bandas detectadas entre  $400$  y  $1400\text{cm}^{-1}$ . Un ejemplo claro es la combinación de las evoluciones apreciadas en las bandas a  $1120\text{cm}^{-1}$  y  $970\text{cm}^{-1}$ . Los geles de silicatos hidratados tipo tobermorita con relaciones  $\text{C/S} < 1.2$  generan una banda sobre los  $1200\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda a  $970\text{cm}^{-1}$  se puede asociar más directamente a geles C-S-H tipo jenita. Comparando los espectros de las distintas pastas se ve que en la pasta B-Ref la banda a  $970\text{cm}^{-1}$  tiene mucha más intensidad que la que aparece a  $1120\text{cm}^{-1}$  en todas las edades de hidratación analizadas, por lo que es claro que en esta pasta (B-Ref) la estructura tipo jenita es la dominante en los geles C-S-H formados. Sin embargo, en las pastas con alto contenido en HS y/o CV la banda entre  $1100$  y  $1200\text{cm}^{-1}$  es mucho más intensa que la característica de los geles tipo jenita, ya que esta última (a  $970\text{cm}^{-1}$ ) es meramente testimonial. Además, comparando la banda a  $1120\text{cm}^{-1}$  de los espectros de las pastas con adición mineral con la de la pasta de referencia, se observa que es bastante más intensa y destacada en el primer caso. Esto constata de nuevo que los geles C-S-H formados en las pastas de bajo pH presentan unas relaciones  $\text{C/S}$  significativamente más bajas que las de los geles de la pasta B-Ref. Además, en los geles tipo tobermorita no se debe descartar la sustitución de Si por Al generando una estructura tipo Al-tobermorita, dando lugar a geles C-A-S-H o, lo que es lo mismo, geles de aluminosilicatos cálcicos hidratados [140], lo que concuerda con la desaparición de la fase anhidra  $\text{C}_4\text{AF}$  observada en los difractogramas de estas pastas.

Sin embargo, en la banda a  $1120\text{cm}^{-1}$ , además de la señal de los geles tipo tobermorita (y de la etringita, como se definió previamente), en las pastas de bajo pH está solapada la señal principal del humo de sílice ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ) y también de las cenizas volantes ( $1085\text{cm}^{-1}$ ) en el caso de las pastas ternarias (de ahí la mayor amplitud y solapamiento de esta señal en las pastas ternarias). Por ello, debido a este solapamiento, la interpretación previamente comentada, si bien lógica, no es concluyente. Eso sí, la banda que aparece sobre  $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}$  o  $\text{Al}$ ) [73] y esta banda presenta una mayor intensidad en las pastas de bajo pH siendo mucho menos importante en la pasta sin adición mineral. En la figura IV.3-6, en la que



se muestran los espectros de MIR de las adiciones minerales, se ve que ambas también presentan una banda a esta longitud de onda, relativa a la presencia de cuarzo. Sin embargo, en el caso de las adiciones minerales esta banda es mucho más estrecha que la que aparece en los espectros de las pastas con adición mineral, por lo que en este caso no sólo se deberá a la presencia de cuarzo sin reaccionar del HS y/o las CV sino también a la presencia de geles C-S-H o C-A-S-H muy polimerizados. Lógicamente, una mayor intensidad de esta banda indica un aumento en la polimerización de los geles C-S-H (ó C-A-S-H), lo que concuerda con la existencia de geles con estructura tipo tobermorita en las pastas de bajo pH basadas en OPC, dado que la polimerización en estos geles es superior a la existente en geles tipo jenita [170].

En referencia a las bandas propias de las adiciones minerales empleadas, el hecho de que la reacción puzolánica se desarrolla en las pastas de bajo pH se puede extraer al observar una disminución de los picos a  $1120\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 807\text{cm}^{-1}$  y  $\sim 475\text{cm}^{-1}$  en los espectros de las pastas que presentan HS en su composición, y de las bandas a  $\sim 1085\text{cm}^{-1}$  y  $\sim 460\text{cm}^{-1}$  en las pastas con CV en su formulación, indicativo de que estas adiciones minerales se están consumiendo en el tiempo.

Además, tal y como ocurre en la pasta de referencia, en las de bajo pH también se detectan los picos asociados a fases carbonatadas, incluso en algunos casos a números de onda superiores, entre  $2850$  y  $2950\text{cm}^{-1}$  [165, 168].

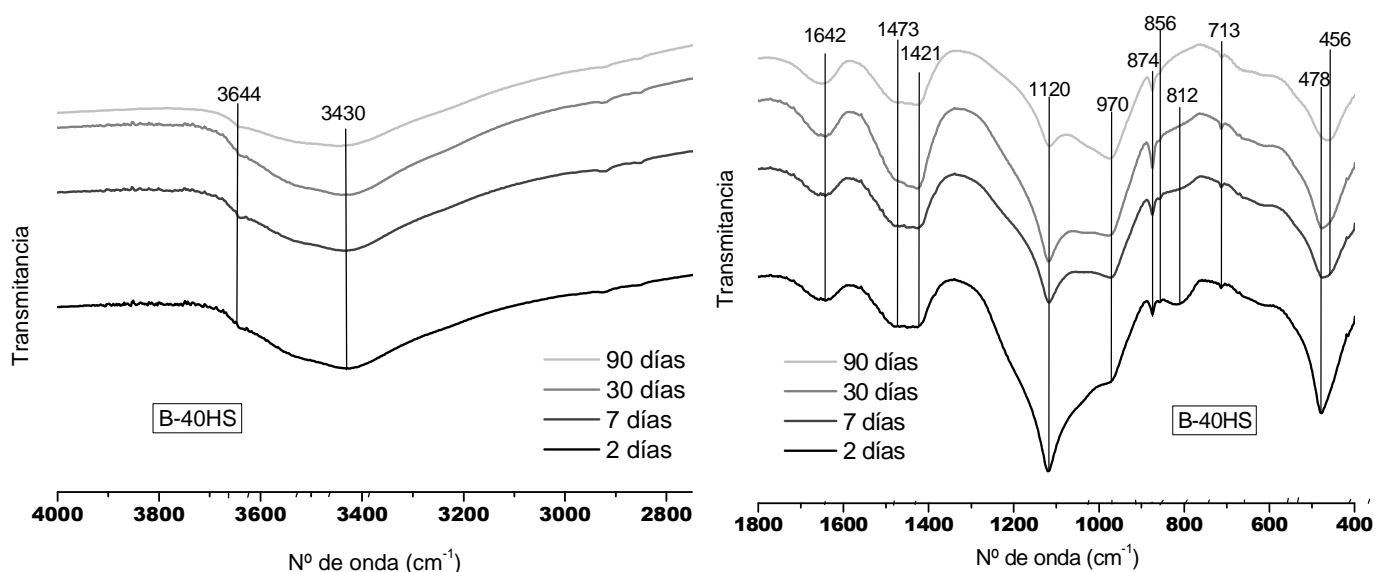


Figura IV.3-33. Espectros FT-MIR de la pasta B-40HS a 2, 7, 28 y 90 días.

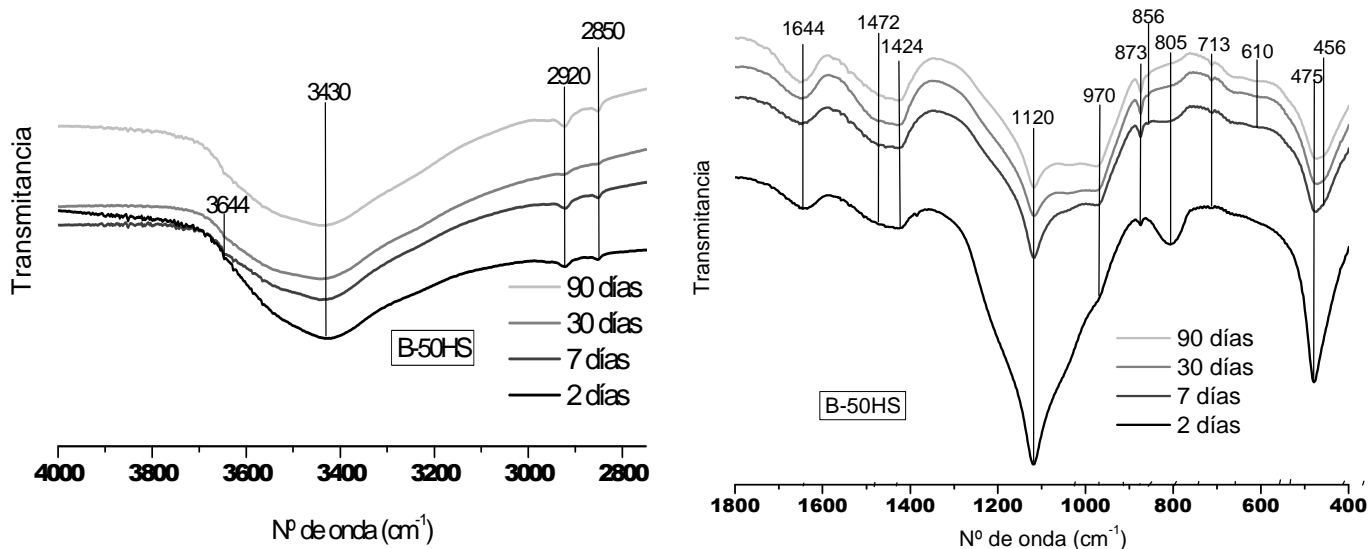


Figura IV.3-34. Espectros FT-MIR de la pasta B-50HS a 2, 7, 28 y 90 días.

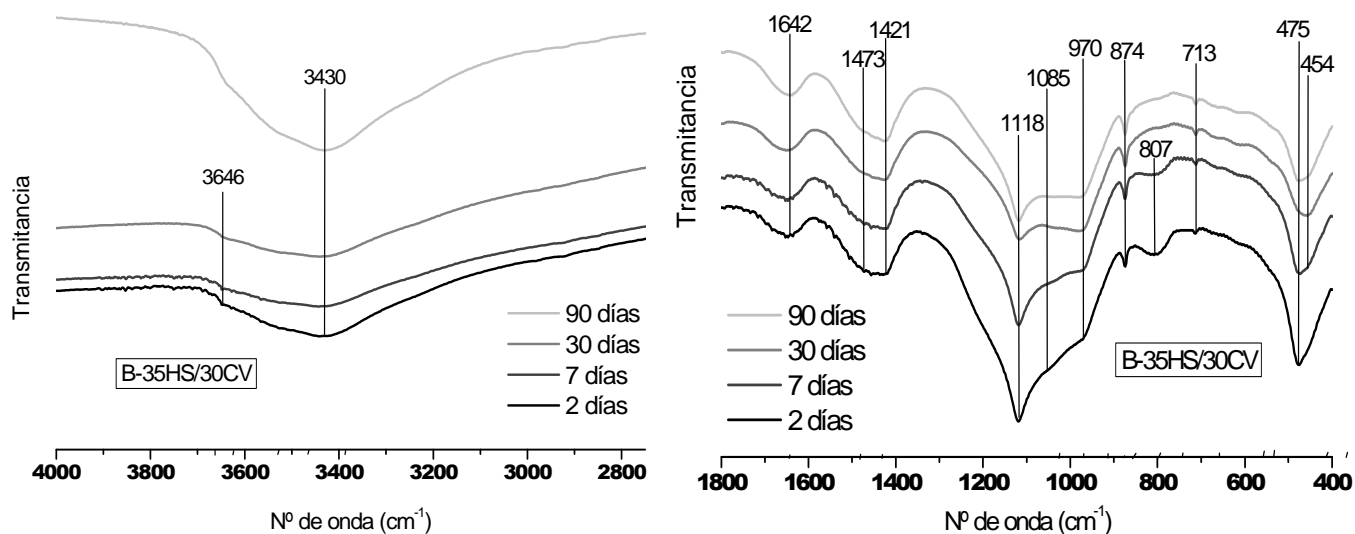


Figura IV.3-35. Espectros FT-MIR de la pasta B-35HS/30CV a 2, 7, 28 y 90 días.

Por lo tanto, atendiendo a los resultados de IR-medio presentados, se puede concluir que la inclusión de elevados contenidos de adiciones minerales en la composición de pastas de cemento basadas en OPC, genera la formación de geles C-S-H y C-A-S-H, con una mayor polimerización de silicatos y un menor contenido en calcio que aquellos formados en pastas convencionales.

En cuanto a la caracterización de las pastas de cemento basadas en OPC llevada a cabo utilizando espectroscopía de infrarrojo cercano (FT-NIR;  $11000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), en la figura IV.3-36 se muestran los espectros de FT-NIR obtenidos en la pasta de referencia y en cuatro pastas de bajo pH (dos binarias con HS y dos ternarias) tras dos días de hidratación, y en la figura IV.3-37 los obtenidos en las mismas pastas a 90 días. En ambos gráficos sólo se muestra el rango comprendido entre  $400\text{ y }7500\text{ cm}^{-1}$  por ser en el que aparecen las bandas características de este tipo de cementos.

En esta región se pueden identificar tres bandas o grupos de bandas principales. El primero de ellos, entre  $7000\text{ y }7300\text{ cm}^{-1}$ , es debido al primer sobretono del OH ( $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ , y  $\nu_1 + \nu_3$ ) y tiene varias componentes principales [171]: una fácilmente detectable a  $7083\text{ cm}^{-1}$  relativa a tensiones del OH en la portlandita, un hombro más ancho y menos preciso que la banda anterior sobre  $7200\text{ cm}^{-1}$  asociado al gel C-S-H y una banda sobre  $7100\text{ cm}^{-1}$  relativa a la presencia de Al enlazado a grupos O-H en la etringita. Dado el solapamiento de estas bandas/hombros, no es fácil la identificación de los tres componentes. Sin embargo, en las pastas evaluadas se ve claramente cómo el pico de la portlandita sólo es claramente identificable en la pasta sin adición mineral, aumentando su intensidad de 2 a 90 días, indicando un aumento del contenido en esta fase cristalina. Sin embargo, en las pastas de bajo pH, al inicio de la hidratación este pico aparece ligeramente, pero a los 90 días no es detectable y, por el contrario, lo que se observa es una banda muy ancha, que estará asociada al agua estructural de los geles C-S-H. Es decir, que también el infrarrojo cercano permite identificar el avance de la reacción puzolánica asociado a la presencia de CH.

La segunda banda importante en las pastas analizadas aparece entre  $5150\text{ y }5170\text{ cm}^{-1}$ , y es típica de combinaciones de tensiones y flexiones de las moléculas de agua. Por último, aparece una banda sobre los  $4500\text{ cm}^{-1}$ . Esta es una banda de combinación de tensiones O-H y tensiones Si-OH presentes en los geles C-S-H. Lo más llamativo de esta banda es que presenta una mayor intensidad en las pastas de bajo pH que en la pasta de referencia a todas las edades de curado analizadas, siendo especialmente palpable a edades avanzadas. *Yu et al.* [164] analizaron el espectro de infrarrojo cercano de geles C-S-H sintetizados en el laboratorio y con diferentes relaciones C/S y pudieron comprobar cómo la intensidad de la banda a  $4500\text{ cm}^{-1}$  disminuía al aumentar la relación C/S de los geles elaborados. Por tanto, de los resultados obtenidos en el presente estudio

para los espectros de FT-NIR, se deduce que los geles C-S-H presentes en las pastas de bajo pH deben presentar relaciones C/S inferiores a las de la pasta de referencia y, por tanto, a la de pastas de OPC convencionales, lo que corrobora las conclusiones extraídas mediante FT-MIR. Se debe mencionar que no se han encontrado publicados en la literatura espectros de FT-NIR de pastas basadas en OPC con adiciones minerales.

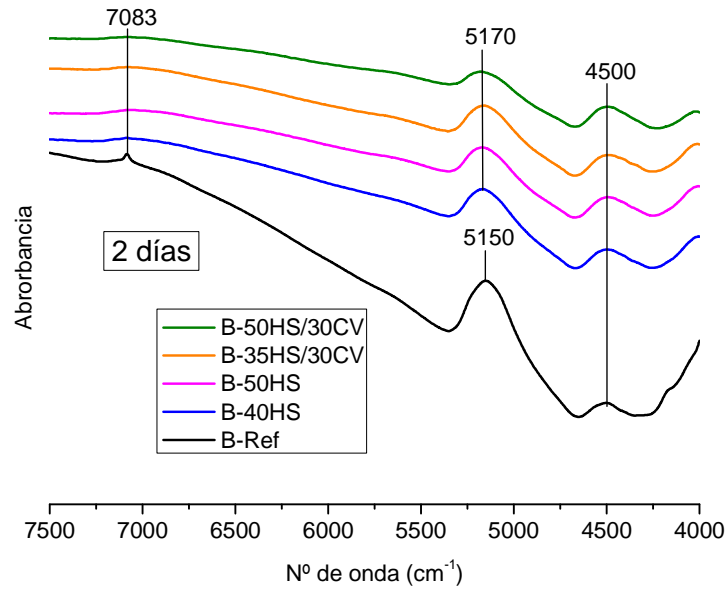


Figura IV.3-36. Espectros FT-NIR de las pastas B-Ref, B-40HS, B-50HS, B-35HS/30CV y B-50HS/30CV a 2 días.

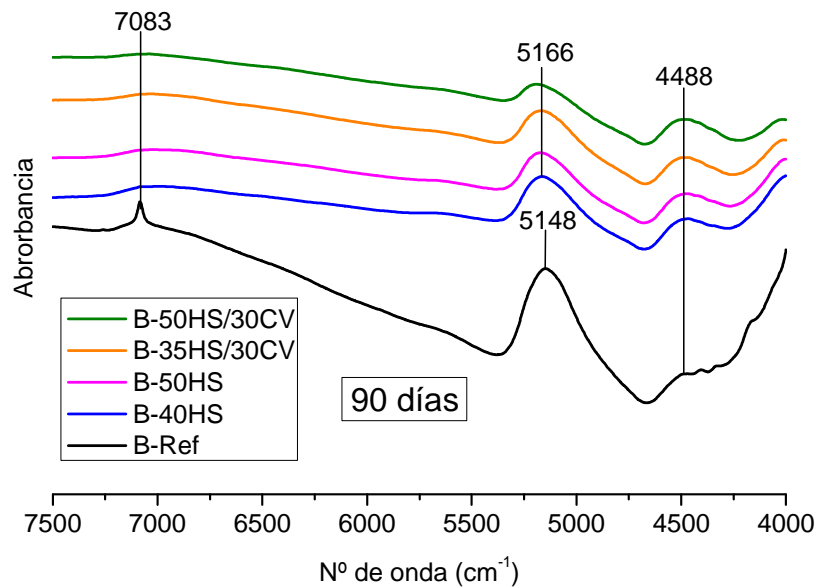


Figura IV.3-37. Espectros FT-NIR de las pastas B-Ref, B-40HS, B-50HS, B-35HS/30CV y B-50HS/30CV a 90 días.

### Observaciones al microscopio electrónico y análisis EDX.

De igual manera que las pastas basadas en CAC, las pastas basadas en OPC se analizaron al microscopio electrónico a los 90 días de curado, por ser una edad de hidratación a la cual las diferencias entre las pastas con adición mineral y la pasta de referencia eran muy significativas, atendiendo a los resultados presentados en las demás técnicas de caracterización empleadas.

Lo primero para destacar es que las imágenes BSEM tomadas muestran, tanto para la pasta de referencia como para las pastas de bajo pH, matrices de cemento con buen aspecto, buena textura y con ausencia de microfisuraciones por retracción endógena, como se puede apreciar en las distintas imágenes mostradas en las figuras IV.3-38 y IV.3-39. La principal diferencia relativa al aspecto microestructural de las pastas de bajo pH con relación a la que no tiene adición mineral, es la existencia de gránulos de humo de sílice (junto con cenizas volantes no reaccionadas en las pastas ternarias), siendo el tamaño de los gránulos de HS superior al tamaño inicial de los mismos (antes de ser mezclados), lo que hace suponer una aglomeración de los mismos durante el proceso de amasado. Como se ha explicado previamente, esto es probable dado que en el amasado de las pastas no se empleó ningún aditivo superplastificante que produjera una completa dispersión de los mismos, ya que se pretendía ver la interacción de las adiciones minerales con el cemento sin añadir otros efectos o posibles sinergias.

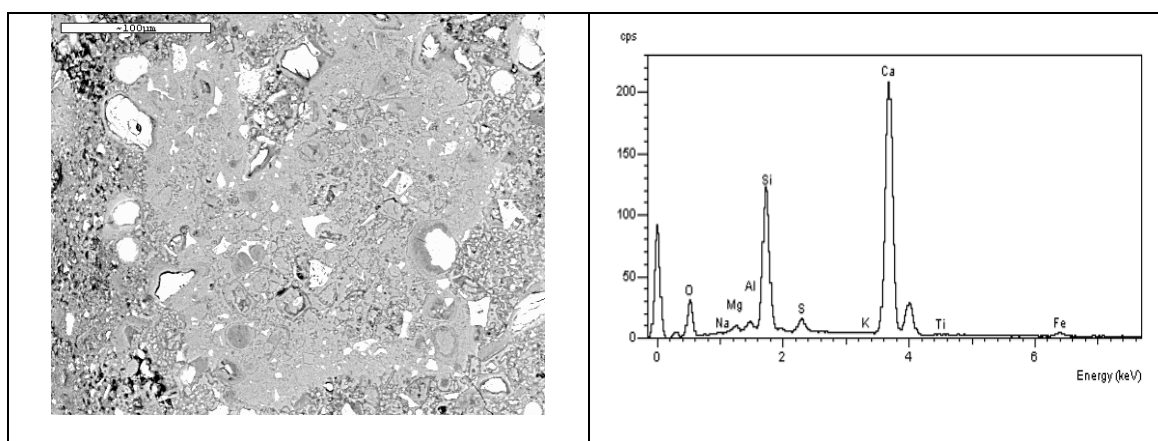


Figura IV.3-38. Imagen BSEM (350x) de la pasta B-Ref a los 90 días de hidratación.

Análisis EDX realizado en la pasta.

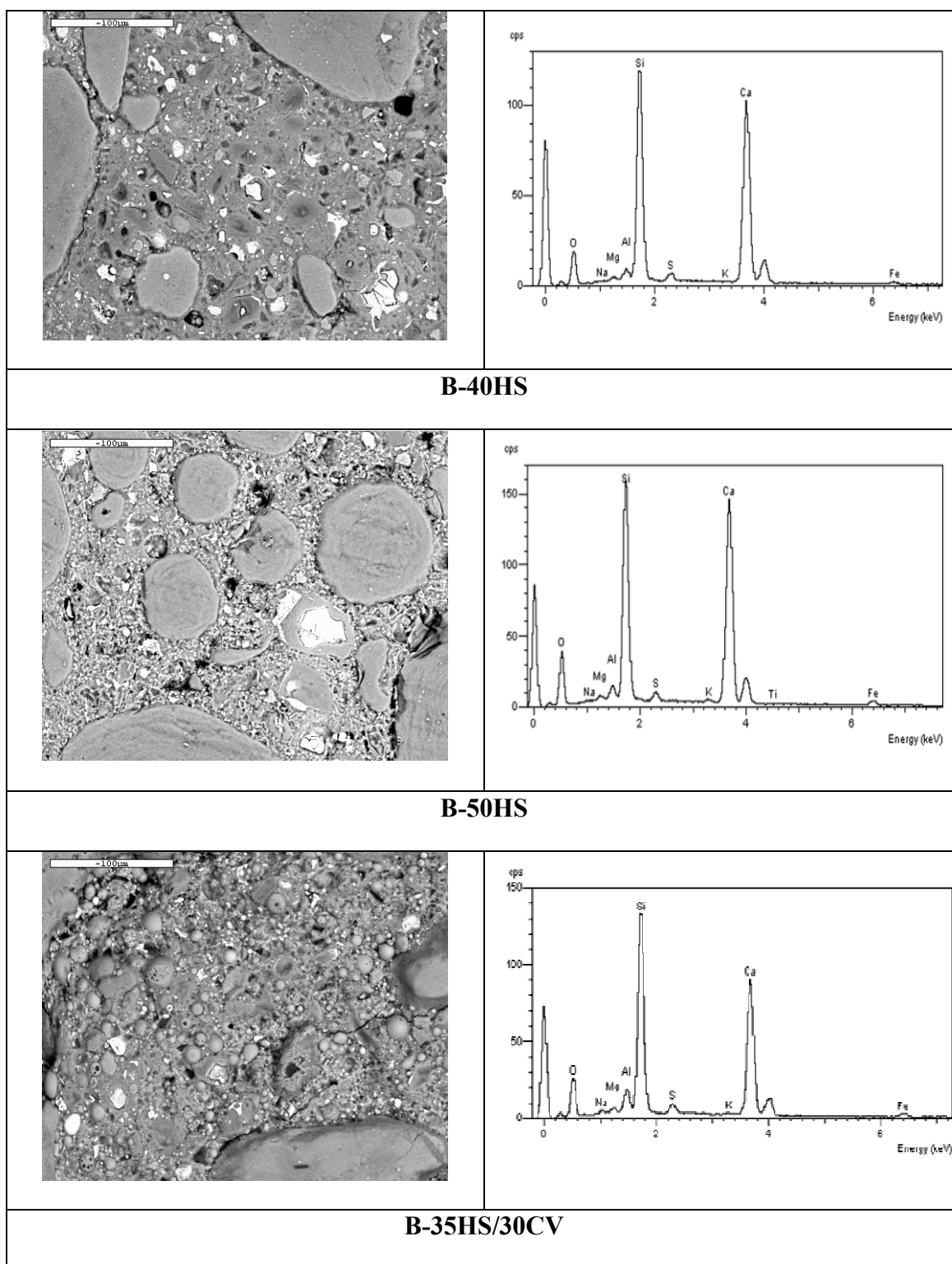


Figura IV.3-39. Imágenes BSEM (350x). Aspecto de las pastas de bajo pH basadas en OPC a los 90 días de hidratación. Análisis EDX realizados en las pstas (compuesta principalmente por geles C-S-H).

Es remarcable también que la cantidad de anhídros del OPC observados en las pastas de bajo pH es inferior a la detectada en la pasta de referencia, y, según los análisis EDX, son fundamentalmente anhídros de  $C_2S$ . Esto parece indicar una mayor hidratación del cemento en las pastas de bajo pH, lo cual sería lógico ya que se trata de pastas con menor contenido en OPC que la pasta de referencia, pero con el mismo contenido en agua ( $a/b=0.5$ ), por lo que habría más agua en proporción para que se hidratara el cemento. Pero el menor contenido en anhídros no solo se debería a este hecho. Se ha demostrado que, para altas relaciones agua/binder, como las de este estudio, la cantidad de agua combinada en hidratos se incrementa al aumentar también el contenido en adiciones minerales, fundamentalmente HS, si bien hasta ahora se había analizado este fenómeno en pastas con contenidos máximos de adición del 20%. Esto es debido por un lado a la formación de hidratos C-S-H productos de las reacciones puzolánicas que tienen lugar y, por otro lado, a un efecto de aceleración en la hidratación del cemento, aunque para edades de curado avanzadas esta diferencia deja de ser significativa [172]. *Larbi et al.* [71] atribuyeron, en parte, esta mayor velocidad de hidratación del cemento por la presencia del humo de sílice a la habilidad de esta adición mineral de proveer sitios de nucleación que facilitan la precipitación de productos de hidratación como la portlandita, los geles C-S-H y la etringita, mientras existan partículas químicamente inertes de HS. En el estado fresco, con las partículas de HS, la CH, los geles C-S-H y la etringita tienen más núcleos en los que poder cristalizar. Esta cristalización de los productos de hidratación del cemento en las partículas de humo de sílice (nucleantes), deja disponible una mayor cantidad de superficie de anhídros de cemento para que sean atacados por el agua y, lógicamente, hidratados [71, 173]. Dados los elevados porcentajes de adiciones minerales ricas en sílice empleados en las pastas de cemento de bajo pH, es lógica la detección de un menor contenido en anhídros.

Los análisis EDX llevados a cabo en las pastas analizadas permitieron calcular las relaciones  $CaO/SiO_2$  de los geles C-S-H formados y confirmar de esta forma las hipótesis postuladas mediante la evaluación de los espectros de infrarrojo adquiridos, así como la introducción de aluminio en su composición. En las figuras IV.3-38 y IV.3-39 se han puesto, como ejemplo, uno de los análisis EDX realizados en cada una de las pastas y se aprecia claramente como el contenido de calcio de la pasta de referencia es superior al contenido en silicio, mientras que las pastas de bajo pH presentan al silicio como componente principal. En general, las relaciones C/S de los geles C-S-H de una

pasta de cemento Portland convencional varían entre 1.2 y 2.3 [174], presentado un valor medio de 1.8 en la pasta B-Ref del presente estudio. Por el contrario, en las pastas de bajo pH analizadas, esta relación C/S varía entre 1.2 y 0.7, dando lugar a geles C-S-H que se considera están formados por largas cadenas de tetraedros de silicatos [175] con incorporación de aluminio en ciertos casos (como se detecta en los análisis EDX de las pastas de bajo pH de la figura IV.3-39). Cabe destacar que las relaciones C/S obtenidas en las pastas de bajo pH analizadas concuerdan con el trabajo publicado por *Stronach y Glasser* [60], los cuales postularon que para obtener un material base cemento de bajo pH esta relación C/S debía ser inferior a 1.1.

La mayor velocidad de hidratación inicial en las pastas con adiciones minerales comentada anteriormente, se confirma al calcular, a partir de los análisis ATD/ATG realizados, el contenido inicial en geles C-S-H y en portlandita (a los dos días de hidratación), puesto que son los productos de hidratación principales. Para estimar el contenido en geles C-S-H a partir de los TG se han tenido en cuenta las relaciones C/S medidas en los análisis EDX, así como las conclusiones extraídas de los espectros FT-MIR y FT-NIR, considerando la presencia de un gel C-S-H(II) con estructura tipo jenita (de fórmula genérica  $9\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) en la pasta de referencia, y de geles C-S-H(I) con estructura tipo tobermorita (de fórmula genérica  $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) para las pastas de cemento de bajo pH. En la figura IV.3-40 se presenta el contenido en geles C-S-H más portlandita de las pastas B-Ref, B-40HS y B-35HS/30CV a los 2 días de hidratación.

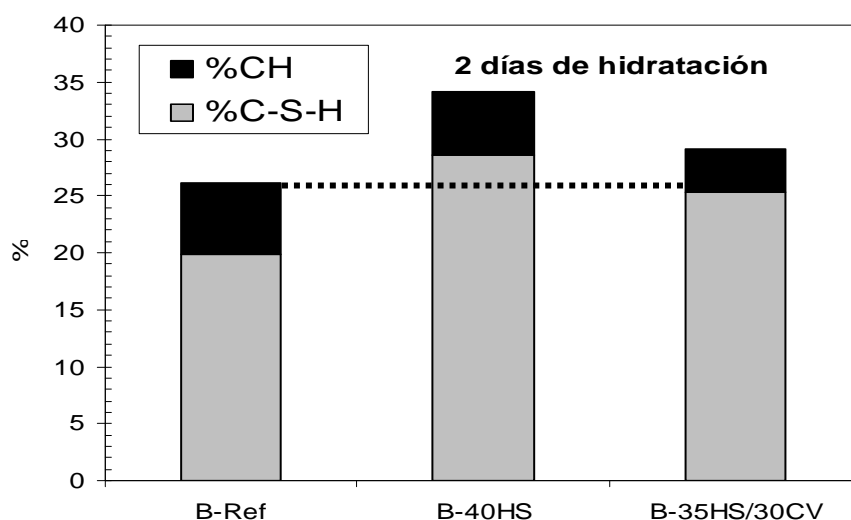


Figura IV.3-40. Contenido en geles C-S-H y CH de las pastas B-Ref, B-40HS y B-35HS/30CV a los 2 días de hidratación.



Atendiendo al gráfico de la figura IV.3-40 se observa que el contenido en geles C-S-H durante las primeras edades, así como el contenido total de productos de hidratación, es superior en las pastas de bajo pH, incluso en la que presenta sólo un 35% de cemento, por lo que es notoria la mayor velocidad de hidratación en las pastas con un gran contenido en adición mineral.

Otra conclusión respecto a los EDX realizados en los geles C-S-H de las pastas analizadas se extrae al analizar su contenido en álcalis. En la figura IV.3-41 se relaciona el contenido en álcalis determinado mediante los microanálisis EDX con el contenido en  $\text{SiO}_2$  medido con estos mismos análisis en los geles C-S-H de la pasta de referencia y las pastas con adición mineral, así como en los gránulos de humo de sílice presentes también en las pastas con adición mineral. Si bien no se observa una relación directa entre el contenido en álcalis de las matrices de silicatos cálcicos hidratados y su contenido en sílice, sí parece apreciarse que, a medida que aumenta el contenido en  $\text{SiO}_2$  de los geles C-S-H, aumenta el contenido en álcalis que presentan, siendo en general superior al medido en los geles C-S-H de la pasta de referencia. Por ello, parece claro que existe una retención de álcalis en este tipo de matrices. Esta retención, además, tal y como sucedía en las matrices C-A-S-H de las pastas basadas en CAC, es mayor en las pastas ternarias que tienen también CV, ya que esta adición introduce significativamente un mayor contenido tanto de sodio como de potasio en la formulación.

Por ello, es notorio que los geles C-S-H (y/o C-A-S-H) formados en las pastas de bajo pH, que presentan bajas relaciones C/S, llevan a cabo una retención de los álcalis presentes en el medio, siendo esta retención mayor cuanto más baja es la relación C/S del gel y cuanto mayor es el contenido de álcalis disponible en el entorno. Estos datos concuerdan con los datos de composición de las fases acuosas de estas pastas presentados en el apartado IV.2-3 del documento, y ambos resultados se relacionan más detalladamente en la sección IV.5.3.

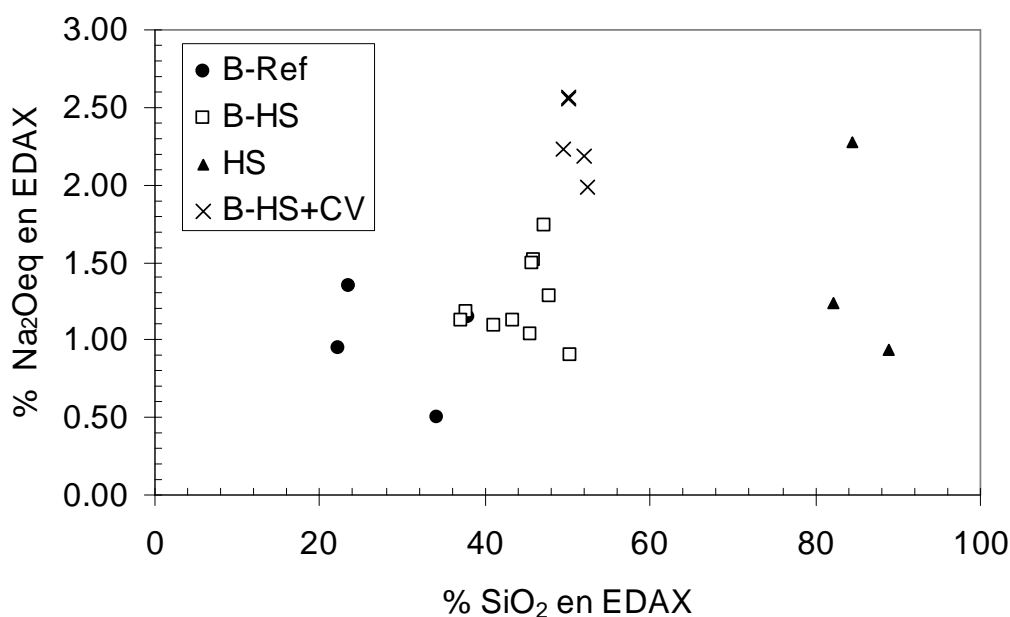


Figura IV.3-41. %SiO<sub>2</sub> y % de Na<sub>2</sub>O equivalente de los geles C-S-H de las pastas a 90 días de hidratación y de los gránulos de HS presentes.

En la figura IV.3-41 también se ha presentado el contenido en álcalis medido en los gránulos de humo de sílice, dado que es conocida la capacidad que tiene esta adición mineral (cuando aún no ha reaccionado con los hidratos del cemento) de adsorber álcalis en su superficie. Esto se debe a los grupos silanoles cargados negativamente que presentan las partículas de HS en superficie tras ser atacados por los iones OH<sup>-</sup> presentes en la solución de los poros [59, 71, 176, 177]. Sin embargo, dado que los contenidos de álcalis retenidos en las partículas anhidras de esta adición mineral, son inferiores o similares a los medidos en los geles C-S-H de las pastas de bajo pH, es evidente que en estas pastas no sólo el humo de sílice está reteniendo álcalis en su superficie, sino que esta retención también se produce en el interior de los silicatos cálcicos hidratados que se van formando con la hidratación de las pastas con elevados contenidos en adición mineral.

De hecho, estas consideraciones concuerdan con las publicadas por *Glasser y Marr* en 1985 [32], que postulaban que la adición de humo de sílice era muy efectiva en la retención de iones K presentes en el fluido de los poros de pastas de cemento, debido a que generan la formación de silicatos hidratados con bajas relaciones C/S. Los geles C-S-H con relaciones C/S elevadas presentan una superficie cargada positivamente, pero a

medida que estas relaciones C/S van disminuyendo, la carga superficial va siendo neutral, dejando libres para operar fuerzas de Van Der Waals y, además, en geles con bajas relaciones C/S, las fuerzas superficiales que actúan en los poros se vuelven negativas. Por ello, resulta viable la retención de iones positivos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) en estas matrices. De hecho, *Hong y Glasser* [178] demostraron que el proceso de retención de álcalis es más efectivo cuando las relaciones C/S de los geles C-S-H están entre 1.2 y 0.85, valores entre los que se encuentran las determinadas en las pastas de bajo pH del presente estudio.

#### **IV.4- Evaluación del comportamiento de morteros fabricados empleando formulaciones base cemento de bajo pH.**

En las secciones anteriores se ha mostrado cómo la inclusión de elevados porcentajes de adiciones minerales con altos contenidos de sílice en su composición, genera cambios significativos, tanto en la composición de la fase acuosa como de las fases sólidas de pastas de cemento basadas en CAC u OPC. Además, se ha determinado cómo estos cambios van siendo más apreciables a medida que avanza el tiempo de hidratación, desde el momento de su fabricación y dentro de los tres primeros meses, una vez formadas las principales fases de hidratación, siendo menos significativa la evolución a más largo plazo.

Lógicamente, estos cambios a nivel microestructural deben llevar asociadas modificaciones a nivel macro. Por ello, en el presente apartado se aborda la determinación de estas modificaciones, tanto en el estado fresco como endurecido de materiales base cemento; para ello se han empleado morteros fabricados a partir de formulaciones de cemento de bajo pH. Las formulaciones de cemento empleadas fueron catalogadas como de bajo pH en los estudios realizados en las pastas de cemento y descritos en las secciones anteriores.

##### **IV.4.1- Evaluación del comportamiento prestacional de morteros fabricados con cementos de bajo pH.**

Primeramente se analizaron las diferencias generadas en el comportamiento en el estado fresco, comparando los morteros fabricados con formulaciones de bajo pH con morteros de referencia (empleando formulaciones sin adición mineral). Para ello, se determinó la relación agua/binder óptima para una consistencia determinada y semejante en todos los morteros fabricados,  $18\pm 1\text{cm}$ . Se definió este valor de consistencia porque una de las aplicaciones en la que este tipo de formulaciones base cemento podrán ser utilizadas en un AGP, es como hormigón proyectado, lo cual implica obtener una consistencia de este nivel en el mortero fabricado con la misma formulación de cemento. En la tabla IV.4-1 se detallan las relaciones a/b óptimas para obtener una consistencia de  $18\pm 1\text{cm}$  en mesa de sacudidas (según norma UNE-EN 1015-3) de cada uno de los morteros elaborados. Como se mencionó en el apartado experimental, los morteros se fabricaron con una

relación binder:arena = 1:3, añadiendo aditivo superplastificante al 2% en peso de cemento (o cemento más adición mineral) en todos los casos, puesto que la adición de estos aditivos superplastificantes es necesaria para conseguir la consistencia deseada sin aumentar la cantidad de agua a emplear, ya que un aumento de la misma generaría una disminución en las resistencias mecánicas obtenidas. El nombre dado a cada uno de los tipos de morteros fabricados (mostrados en la tabla IV.4-1) coincide con el de la formulación base cemento empleada.

Tabla IV.4-1. Relaciones a/b óptimas de los morteros de bajo pH fabricados para obtención de  $18 \pm 1$  cm de consistencia, así como de los morteros de referencia (sin adición mineral).

<b>Formulación</b>	<b>a/b</b>
A-Ref	0.5
A-30HS	0.66
A-30CV	0.44
A-20HS/10CV	0.54
B-Ref	0.40
B-40HS	0.66
B-50HS	0.77
B-10HS/10CV	0.46
B-35HS/30CV	0.62

Atendiendo a los valores de consistencia medidos se pueden extraer dos conclusiones claras que tienen más que ver con el tipo de adición mineral empleada que con el cemento base con el que se mezclan. Por un lado, es evidente que para la obtención de una misma consistencia, la adición de humo de sílice aumenta la demanda de agua del material base cemento con respecto al mortero de referencia, siendo tanto mayor esta demanda cuanto mayor es el porcentaje de HS empleado en la formulación. Por el contrario, la adición de cenizas volantes disminuye la demanda de agua. Parece evidente, por tanto, que durante el estado fresco el HS adsorbe parte del agua de

amasado mientras que las cenizas volantes se comportarían más como una adición inerte durante este período. El incremento de la fluidez y la trabajabilidad en materiales base cemento por la adición de cenizas volantes parece ser debido a varios aspectos [179, 180]. Por un lado, la densidad de las partículas de CV es inferior a la de las partículas del cemento, por lo que al sustituir cemento en peso por CV, el volumen del material en fresco aumentará. Además, las CV previenen la formación de aglomerados de las partículas de cemento, retardan la hidratación del cemento y, dada su forma esférica, tienen lo que se denomina efecto “ball-bearing”, por el que las pequeñas partículas esféricas de CV rodean a las partículas de cemento, más irregulares, facilitando de este modo su “rodamiento” (bearing). Se ha visto, por tanto, que en hormigones que contienen CV, la trabajabilidad de los mismos aumenta consistentemente al aumentar el nivel de reemplazo de cemento por esta adición, lo que se traduce en una disminución de la demanda de agua.

En el caso del HS, cuando se adiciona en porcentajes inferiores al 10%, también existe un aumento de la fluidez de la mezcla y, por tanto, una menor demanda de agua. Sin embargo, con reemplazos superiores al 15%, como los utilizados en este estudio, se genera una reducción marginal de la trabajabilidad con respecto a un material base OPC convencional y, por tanto, aumenta la demanda de agua para adquirir un mismo nivel de consistencia [179, 180]. La mejora de la trabajabilidad con bajos contenidos de HS se debe, entre otras cosas, a su potencial efecto “ball-bearing”, dada la extrema fineza de sus partículas así como su forma esférica. Sin embargo, con elevados contenidos de HS, esta extremada fineza de sus partículas aumentará de un modo muy significativo la superficie específica de material expuesto en contacto con agua y, dado que esta adición reacciona mucho más rápidamente que las CV, esto resultará en un aumento de la demanda de agua y un descenso de la trabajabilidad del material en estado fresco.

Dado que la consistencia es una propiedad muy relacionada con la trabajabilidad de la mezcla (a mayor diámetro de torta, mayor trabajabilidad), la adición de humo de sílice en estas muestras de bajo pH parece disminuir su trabajabilidad, puesto que se necesita un mayor contenido en agua para obtener una consistencia similar a las muestras de referencia. Por tanto, si al fabricar materiales con cementos de bajo pH que incluyen HS en su composición se empleara un contenido en agua similar al de las muestras de referencia (en cada caso, A-Ref o B-Ref), la trabajabilidad de estas mezclas en el estado

fresco sería inferior dado que presentarían una consistencia menos fluida, lo que llevaría asociados mayores esfuerzos a la hora de colocar en obra la mezcla de hormigón o mortero, a no ser que se aumentara la cantidad de agua empleada o el porcentaje de aditivo superplastificante. El primer caso implicaría una disminución de las resistencias mecánicas obtenidas, mientras que en el segundo caso se estaría encareciendo el producto final (si bien se mantendrían las prestaciones mecánicas).

Por lo tanto, analizando exclusivamente el comportamiento en el estado fresco, el empleo de cenizas volantes es más apropiado que el de humo de sílice, lo cual sería contraproducente en cierta medida ya que, en las dos secciones anteriores, se ha podido determinar que la adición de humo de sílice es mucho más efectiva en la disminución del pH del fluido de los poros en las pastas basadas en OPC, así como en el control del proceso de conversión en las pastas basadas en CAC.

Pero, lógicamente, los resultados determinados en el estado fresco de los morteros se deben correlacionar con los medidos en el estado endurecido, en este caso la evolución de las resistencias mecánicas a compresión, por ser este parámetro el que mejor define a los materiales base cemento, dado que estos trabajan fundamentalmente a compresión y menos a flexión [25]. Los parámetros mecánicos se midieron tras 2, 7, 28 y 90 días de curado en todas las mezclas definidas en la tabla IV.4-1. Se definieron estos períodos porque en esta etapa la inclusión de adiciones minerales genera las modificaciones más significativas, tanto en la composición de la fase acuosa como de las fases sólidas. Adicionalmente en los morteros fabricados a partir de formulaciones basadas en CAC, se midieron las propiedades mecánicas tras tres años de curado, para evaluar si efectivamente con las formulaciones de bajo pH desarrolladas, el control del proceso de conversión permanecía en el tiempo. La elección de esta edad tan avanzada se debe a que este proceso no es inmediato sino que se desarrolla en el tiempo. Dado que, como se ha mencionado en la introducción, este proceso se ve favorecido en ambientes húmedos, las probetas permanecieron en la cámara de curado, a 98% de humedad relativa, hasta el momento de ensayo.

En el gráfico de la figura IV.4-1 se muestra la evolución de las resistencias a compresión en los morteros basados en CAC durante los primeros 90 días de hidratación, en la figura IV.4-2 las correspondientes a edades mayores de hidratación y

en el de la figura IV.4-3 las resistencias correspondientes a los morteros basados en OPC durante los primeros 90 días de hidratación.

En los morteros basados en CAC, la ganancia de resistencias mecánicas es muy rápida. Sin embargo, ya en los primeros 90 días de curado se detectan diferencias entre el mortero de referencia y aquellos con adiciones minerales. Si bien durante todo el período las resistencias a compresión del mortero de referencia son superiores a las medidas en los morteros de bajo pH, en esta primera gráfica se observa un descenso del valor tras 90 días de curado (comparado con el valor medido a los 28 días), indicativo de que el proceso de conversión que se produce en este tipo de cemento (y corroborado en el estudio microestructural mostrado en la sección anterior) está afectando a las propiedades mecánicas de este material. Sin embargo, en los morteros de bajo pH basados en CAC con HS y/o CV, no se produce este descenso de resistencias y el valor obtenido tras 90 días de curado es similar o ligeramente superior al presentado tras 28 días.

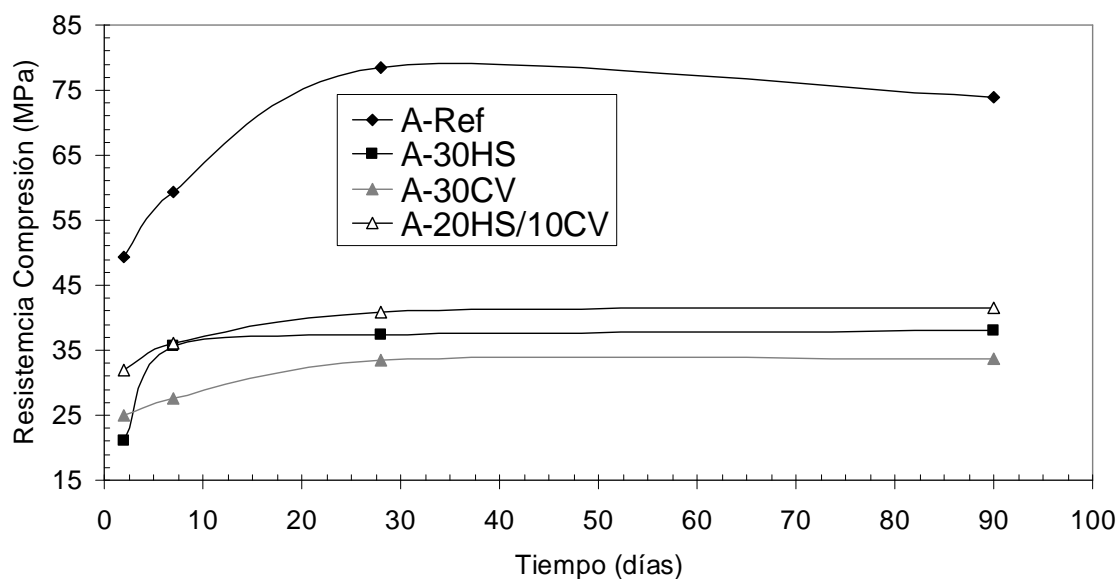


Figura IV.4-1. Evolución de las resistencias mecánicas a compresión en los morteros basados en CAC durante los primeros 90 días.

El fenómeno es más notorio al analizar los datos obtenidos tras 3 años al 98% de HR. De nuevo, en los morteros con contenidos elevados de adiciones minerales, el valor de resistencia mecánica analizado es similar o ligeramente superior al medido tras 90 días de curado, mientras que en el caso del mortero de referencia la resistencia a compresión



disminuye en 10 MPa durante el mismo período, lo que supone una pérdida de propiedades respecto al máximo alcanzado (a los 28 días) del 20%. Sin embargo, en este mismo período, en los morteros de bajo pH se produce un aumento medio de propiedades del 5% en las muestras binarias con HS o ternarias (con HS y CV), y del 3% en las muestras binarias con CV. Estos resultados ratifican aquellos mostrados en el estudio de la evolución microestructural de pastas fabricadas empleando estas formulaciones, donde se postulaba que la inclusión de elevados porcentajes de adiciones minerales con alto contenido en sílice controlaba el proceso de conversión típico de los materiales base cemento de aluminato de calcio.

Por tanto, se puede concluir que las formulaciones de bajo pH basadas en CAC, desarrolladas en este estudio, generan una estabilidad mecánica en los materiales fabricados, si bien los valores de resistencias a compresión obtenidos son inferiores a los presentados por el mortero de referencia. Eso sí, no hay que olvidar que, en la mayor parte de los casos, las relaciones agua/binder son mayores en los morteros de bajo pH analizados, por lo que este descenso de las resistencias a compresión se verá influenciado tanto por el menor contenido en cemento base, como por su mayor contenido en agua, pero en este estudio se ha pretendido analizar el comportamiento de mezclas con una trabajabilidad semejante, es decir, con unos requisitos de puesta en obra similares, y sin aumentar la cantidad de aditivo superplastificante empleado.

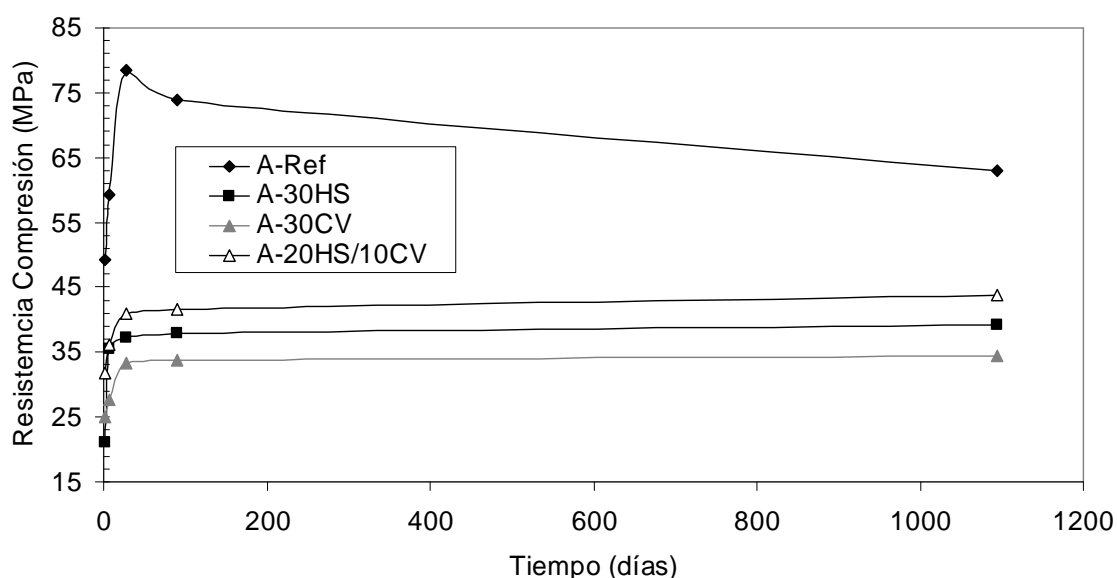


Figura IV.4-2. Evolución de las resistencias mecánicas a compresión en los morteros basados en CAC a edades avanzadas de curado.

En los morteros basados en OPC se aprecia que un bajo contenido en adiciones minerales genera materiales con unas resistencias a compresión iniciales semejantes a las del mortero de referencia, siendo ligeramente superiores tanto a 28 como a 90 días de curado. Por el contrario, en los morteros con elevado contenido en adición mineral, es decir, en aquellos fabricados a partir de formulaciones de bajo pH, se obtienen resistencias a compresión inferiores durante todo el período analizado. Pero, como también se ha comentado en el caso de los morteros basados en CAC, no hay que olvidar que las relaciones agua/binder son más de 0.25 puntos superiores en los morteros de bajo pH analizados, por lo que este descenso de las resistencias a compresión estará afectado por el mayor contenido en agua que presentan.

Lógicamente, relaciones a/b inferiores darían lugar a materiales base cemento de bajo pH con resistencias superiores, pudiéndose llegar a materiales con prestaciones mecánicas muy interesantes. Sin embargo, es destacable que en muestras con distinto contenido en cemento Portland, del 50% (B-50HS) y del 35% (B-35HS/30CV), se obtienen valores de resistencia a compresión prácticamente idénticos en las cuatro edades de curado consideradas, por lo que es evidente que en estas muestras no sólo influye en el valor de resistencia adquirido el contenido de cemento y el contenido de agua, sino que las adiciones minerales también están jugando un papel importante, a través de la reacción puzolánica que generan así como por la densificación producida dado el menor tamaño de partícula que presentan. No hay que olvidar, además, que las partículas de HS actúan como nucleantes de los silicatos cálcicos hidratados [71, 173].

Pero la modificación más importante que se puede destacar en el comportamiento mecánico de los morteros de bajo pH basados en OPC no es el descenso observado en los valores de resistencia sino la diferente ganancia de prestaciones que presentan respecto al mortero de referencia. En la tabla IV.4-2 se muestran distintas relaciones porcentuales entre las resistencias a compresión obtenidas a diferentes edades de curado (el valor definido en cada caso hace referencia al porcentaje de resistencia mecánica adquirido a cierta edad, la indicada en primer lugar, respecto al valor de resistencia adquirido a la edad indicada en segundo término). Observando estos valores es notorio que la adquisición de resistencias mecánicas es mucho más lenta en los morteros de bajo pH. Así, mientras que el mortero de referencia y aquel con un contenido en adiciones minerales del 20%, a los dos días ya muestran un 40% de su resistencia a 90 días, las

muestras de bajo pH, a esta edad inicial (2 días) tan sólo presentan entre un 15 y un 20% de sus resistencias a compresión finales. Además, mientras que en los morteros sin o con bajo contenido en adición mineral, la resistencia a compresión medida a los 90 días es sólo entre un 10% y un 15% superior a la medida a 28 días, en los morteros de bajo pH, a los 90 días es más de un 35% superior.

Por tanto, si bien la mayor parte de las normas toman como referencia para la resistencia característica de los materiales base cemento aquella determinada tras 28 días de curado, es evidente que cuando se emplean formulaciones de bajo pH este criterio no puede ser empleado, y se debe considerar como resistencia característica el valor medido a los 90 días de curado. Esto coincide plenamente con los resultados de evolución de fases sólidas presentados en el apartado anterior, donde se concluyó que durante los primeros 90 días de curado se generaban importantes cambios microestructurales, y a partir de este momento los parámetros microestructurales permanecían bastante estables.

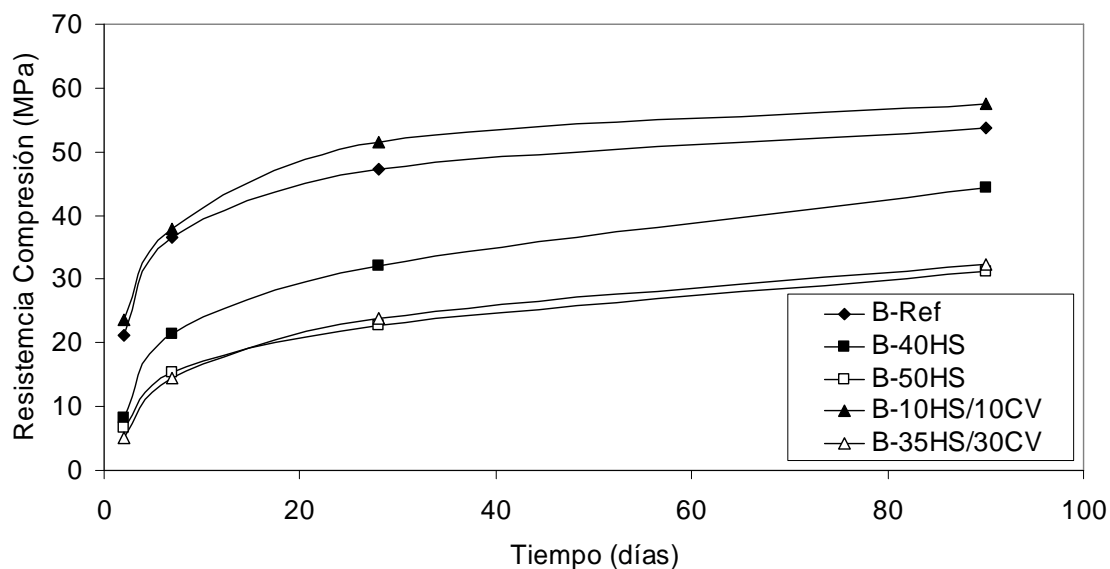


Figura IV.4-3. Evolución de las resistencias mecánicas a compresión en los morteros basados en OPC durante los primeros 90 días.

Tabla IV.4-2. Relaciones entre las resistencias a compresión obtenidas a distintas edades de curado en los morteros basados en OPC.

Formulación	Contenido en cemento (OPC)	Relaciones (%) entre resistencias a compresión a distintas edades		
		2 días/90 días	7 días/28 días	90 días/28 días
B-Ref	100%	39.4	77.3	114
B-40HS	60%	18.5	66.4	138
B-50HS	50%	21.5	67.8	137
B-10HS/10CV	80%	41.2	73.5	112
B-35HS/30CV	35%	16.0	60.9	136

Para concluir con esta aproximación al comportamiento mecánico de materiales fabricados con cementos de bajo pH, en el gráfico de la figura IV.4-4 se presenta un esquema del diferente comportamiento observado en función de que se trate de materiales basados en CAC o materiales basados en OPC, comparándolo con el comportamiento típico de materiales de construcción convencionales (basados en OPC sin adiciones minerales o con un contenido en las mismas inferior al 20%). En la figura se toma como referencia el valor de resistencia medido a los 28 días de curado y, a partir de él, la ganancia porcentual observada de 7 a 28 días, y de 28 a 90 días. En este gráfico-resumen se pone de manifiesto que mientras en los materiales de construcción convencionales las prestaciones mecánicas obtenidas tras 28 días son muy similares a las desarrolladas tras una edad más avanzada, en los materiales de bajo pH basados en OPC se deben considerar las prestaciones medidas tras 90 días debido a su más lenta ganancia de resistencias, y en los materiales de bajo pH basados en CAC el dato obtenido tras 7 días es muy representativo del valor final de las mismas (sin generarse, eso sí, caída de prestaciones asociada al proceso de conversión, como sucede en los materiales basados en CAC sin adición mineral).

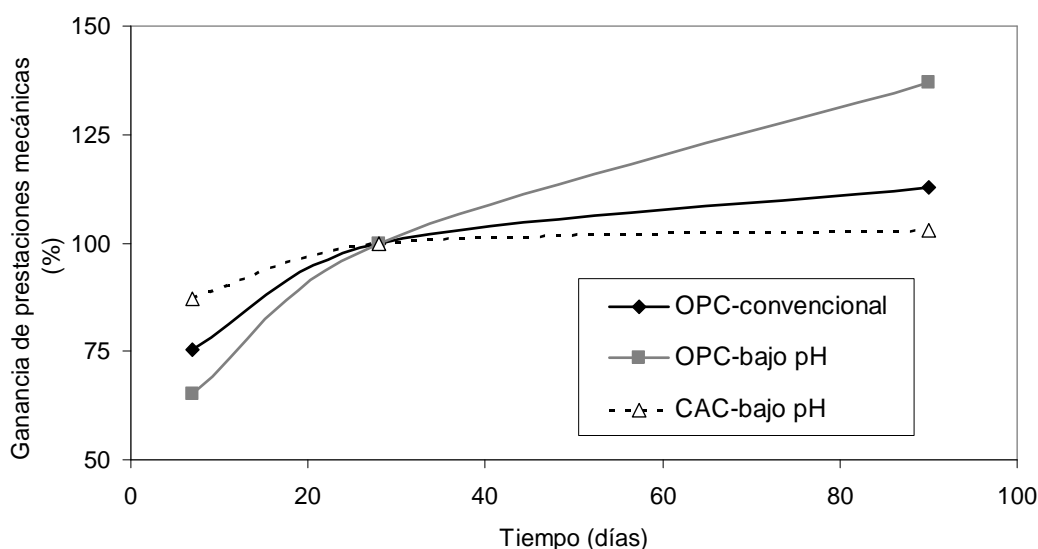


Figura IV.4-4. Comportamiento mecánico de los materiales base cemento de bajo pH comparándolo con el de materiales de construcción convencionales.

#### IV.4.2- Evolución del pH del fluido de los poros en morteros fabricados con cementos de bajo pH.

En el gráfico de la figura IV.4-5 se presenta la evolución del pH del fluido de los poros de los morteros basados en CAC durante los primeros 90 días de hidratación y en el de la figura IV.4-6 los valores correspondientes a los morteros basados en OPC. En este caso, como se comentó en el apartado experimental, todos los morteros elaborados presentaban una relación agua/binder de 0.5 para obviar posibles diferencias en el valor de pH medido asociadas a distintos contenidos de agua. Los valores de pH presentados se midieron empleando el método 1:1 descrito en el apartado experimental.

En ambos tipos de cementos, la evolución del pH del fluido de los poros se corresponde con la observada en las pastas fabricadas empleando las mismas formulaciones, resultados presentados en la sección IV.2, si bien en la mayor parte de los casos, el valor de pH obtenido en los morteros es inferior o ligeramente inferior al medido en las mismas pastas a la misma edad de curado. Esto es lógico debido a que la adición del árido fino en el mortero puede provocar, para la misma masa de material analizado, un efecto de “dilución” del pH medido, dado que el pH de la disolución de los poros está gobernado por las fases hidratadas del cemento. Mientras que en las pastas analizadas en la sección IV.2, todo el material molido en el que se analizaba el pH se correspondía

con pasta de cemento, en los morteros la pasta de cemento representa menos de un tercio del total de muestra analizada.

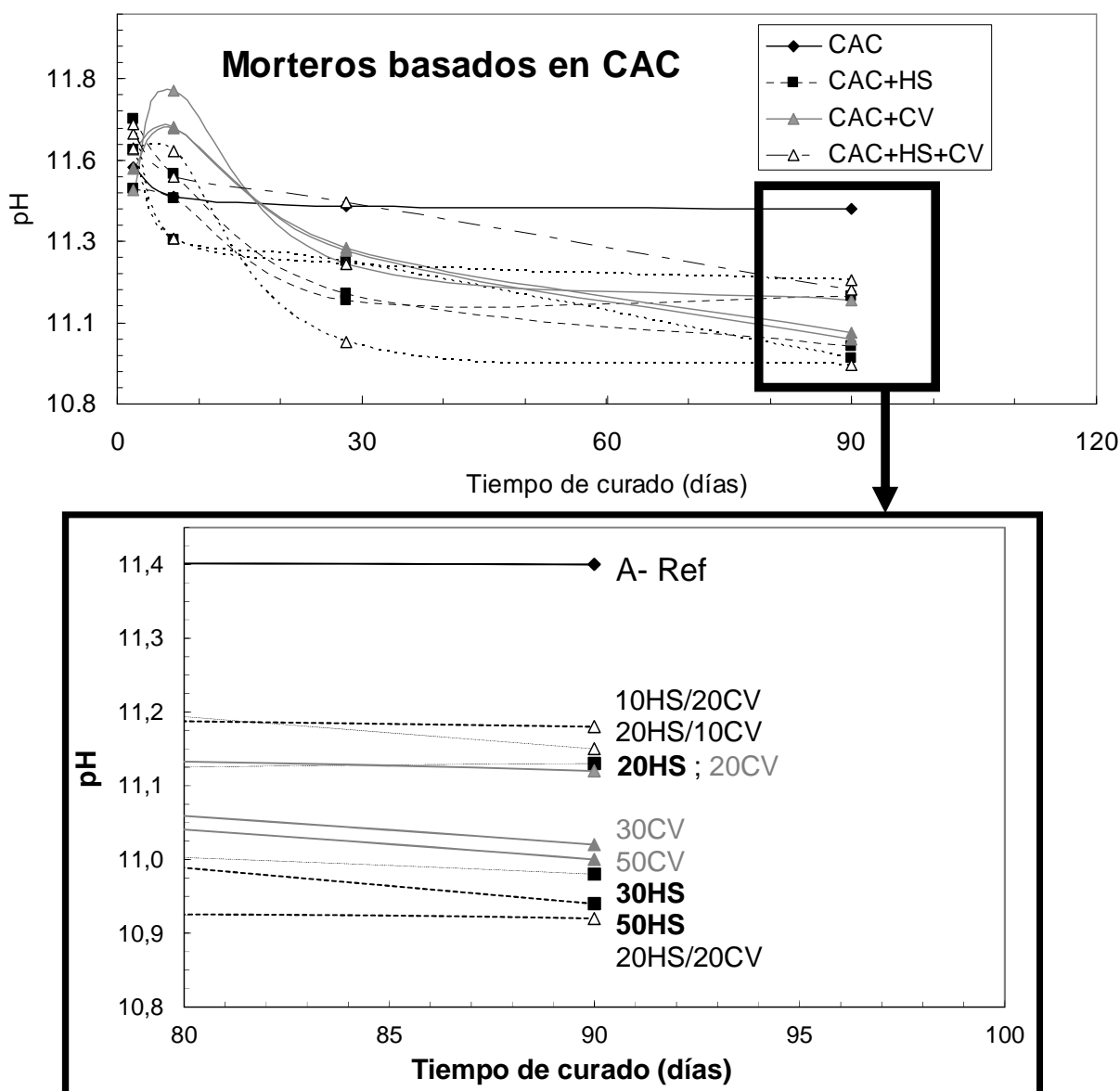


Figura IV.4-5. Evolución del pH del fluido de los poros de los morteros basados en CAC durante los primeros 90 días.

Con respecto a los morteros basados en CAC, tal y como se apreció en las pastas de cemento (ver figuras IV.2-1, IV.2-2 y IV.2.3), parece que la inclusión de adiciones minerales (HS y CV) disminuye en cierta manera el pH respecto a la pasta de referencia, sobre todo con contenidos totales de adición superiores al 30%, llegando a valores cercanos a 11 (incluso ligeramente inferiores) a los 90 días de hidratación, lo que supone una disminución entre 0.5 y 1 unidad de los valores analizados en las pastas

fabricadas empleando las mismas formulaciones. De nuevo, en los morteros también se detecta que durante las primeras edades de hidratación (2 y 7 días), existe una mayor diferencia entre los pHs de las diferentes mezclas consideradas pero, tras 90 días de hidratación esta dispersión es inferior a 0.4 unidades. Además, existe una gran estabilidad entre los valores obtenidos tras 30 y tras 90 días, no produciéndose modificaciones significativas durante dicho período. Por lo tanto, este estudio en morteros ha corroborado que la adición de humo de sílice y cenizas volantes al CAC no descende drásticamente el pH de los poros.

Respecto a los morteros basados en OPC, si bien, tal y como sucedía en las pastas (ver figuras IV.2-7 a IV.2-10), en los primeros días de hidratación se observa que todos los pHs de fase acuosa están por encima de 12.5, valores casi idénticos al mostrado por el mortero de referencia. A los 7 días de hidratación se produce una considerable bajada de pH en los morteros con elevados contenidos en adición mineral, mientras que el mortero con tan sólo un 20% de adición muestra valores de pH muy similares a los del mortero de referencia durante todo el período evaluado.

En los morteros con contenidos de adiciones minerales superiores al 40% (en peso de cemento), a medida que avanza el tiempo de hidratación se produce una bajada progresiva del valor de pH, obteniéndose valores por debajo de 11 en todos los casos a los 90 días de hidratación, siendo inferior este valor cuanto mayor es el contenido en sílice de la formulación base cemento empleada. Estos valores de pH suponen una disminución de casi 2 puntos respecto al valor de la solución de los poros del mortero convencional.

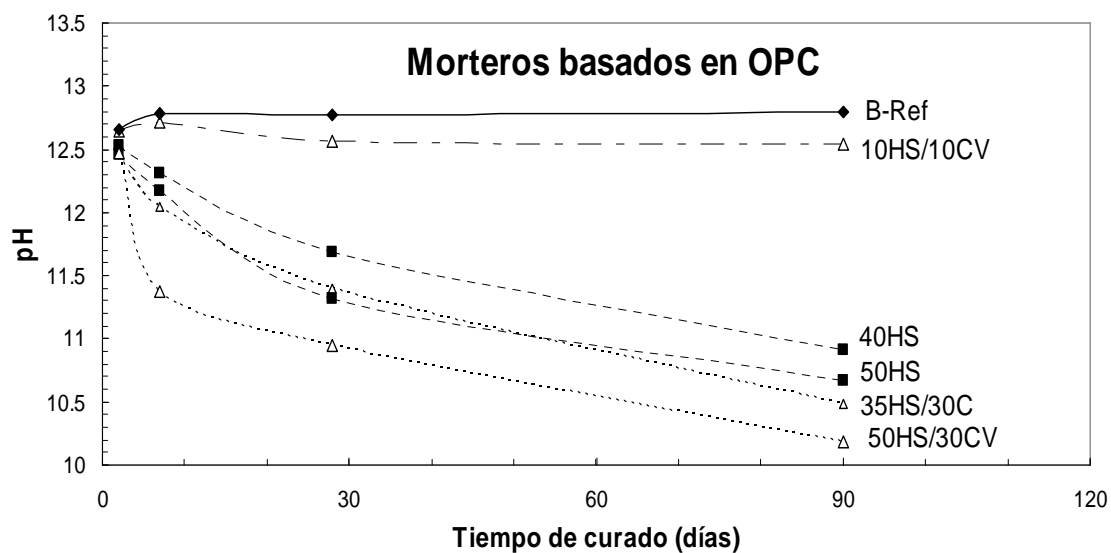


Figura IV.4-6. Evolución del pH del fluido de los poros de los morteros basados en OPC durante los primeros 90 días.

Por lo tanto, parece claro que los materiales de construcción fabricados a partir de formulaciones de bajo pH, presentan unas prestaciones interesantes a nivel tecnológico.



#### **IV.5- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH.**

En las secciones anteriores se ha presentado un estudio sobre el análisis y evolución de las fases sólidas y del fluido de los poros de los materiales base cemento de bajo pH, así como de su comportamiento prestacional. De la información aportada en cada una de estas secciones se pueden extraer ciertas consideraciones a tener en cuenta a la hora de desarrollar un material de construcción empleando cemento de bajo pH. Lógicamente, dado su diferente comportamiento tanto micro como macroestructural, estas consideraciones variarán en función de que se trate de materiales basados en cemento de aluminato de calcio con adiciones minerales o en cemento Pórtland con adiciones minerales. Sin embargo, dado que en ambos casos se trata de emplear como materias primas residuos procedentes de procesos industriales (HS y CV), sustituyendo un elevado porcentaje de cemento, primeramente se comentan ciertas implicaciones ambientales que, a nivel genérico, lleva asociado el empleo de estas nuevas mezclas de cementos de bajo pH.

##### **IV.5.1- Consideraciones de sostenibilidad asociadas al empleo de materiales base cemento de bajo pH en el sector de la construcción.**

El empleo de materiales base cemento de bajo pH va a llevar implícitas una serie de implicaciones muy interesantes atendiendo a criterios de sostenibilidad que van más allá del hecho de que se trate de materiales especialmente diseñados para tratar de solucionar un problema ambiental, como es el confinamiento de los residuos radioactivos de alta actividad.

En la actualidad la búsqueda de la sostenibilidad medioambiental está cobrando cada vez más importancia dentro de los procesos industriales, sostenibilidad analizada desde diferentes perspectivas: tecnológica, ecológica, social y económica. Dentro de esta búsqueda de la sostenibilidad, en el sector de la construcción, uno de los aspectos medioambientales que adquiere una dimensión relevante desde la entrada en vigor del Protocolo de Kioto de 1997, en el que los países industrializados se comprometieron a ejecutar un conjunto de medidas para reducir los gases de efecto invernadero y, más recientemente, la Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento (en inglés, Cement

Sustainability Initiative - CSI), es el relativo a disminuir el contenido en clinker de cemento a incluir en el hormigón. Por tanto, con el objetivo de disminuir el contenido en clinker de cemento del producto final (hormigón, mortero, etc.), la incorporación de adiciones minerales a los materiales base cemento adquiere una dimensión medioambiental muy importante.

Con la entrada en vigor del Protocolo de Kioto en febrero de 2005, 35 países, entre los que está incluida España, están obligados a reducir sus emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera en el periodo 2008-2012, con respecto a las emisiones que generaban en el año 1990. De este modo se pretenden paliar las nefastas consecuencias ambientales del conocido “efecto invernadero”.

En el marco de este protocolo, así como el de la Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento, adquiere una elevada significación la reducción del CO<sub>2</sub> emitido durante la fabricación de clinker de cemento portland, dado que la industria cementera, debido a su proceso industrial y a las materias primas que emplea, libera importantes cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, aproximadamente unos 800 kg por cada tonelada de clinker producido. Por tanto, la industria cementera en particular y, como consecuencia, el sector de la construcción en general, están directamente afectados por el cumplimiento de este/a protocolo/iniciativa. Por este motivo, y con el propósito de lograr el importante desafío de compatibilizar esta actividad industrial y la protección medioambiental, la solución pasa inevitablemente por potenciar la elaboración de cementos con adiciones. Y entre estas adiciones, las cenizas volantes y el humo de sílice, adiciones necesarias para la obtención de materiales base cemento de bajo pH, pueden jugar un papel muy interesante, si bien es cierto que todavía no se han establecido de un modo riguroso los niveles de reducción de CO<sub>2</sub> que supondría su utilización, a pesar de que ambas adiciones se están empleando ampliamente en el sector de la construcción, aunque en menores proporciones que las empleadas en los materiales de bajo pH. De hecho, el que en los materiales de bajo pH se emplee un mayor contenido en adiciones minerales sustituyendo al clinker de cemento (y, por tanto, un menor contenido de clinker) con respecto a los materiales convencionales, supone un mayor empuje a sus propiedades sostenibles.

Además, la utilización de estas adiciones minerales supone una ventaja ambiental inmediata, puesto que se trata de residuos procedentes de diferentes procesos industriales, y con su empleo se está promoviendo su valorización y pasan de ser considerados “residuos o desechos” a materias primas o productos. Además, esta valorización no supone, a priori, consumo energético adicional, puesto que son productos que pueden ser empleados tal y como salen de la planta, sin llevar a cabo ningún tratamiento adicional costoso en términos energéticos y/o económicos, nada comparables a los generados en la producción u obtención de otras materias primas empleadas en el sector de la construcción, con lo que el aumento de la sostenibilidad del sector se ve claramente evidenciado.

Por otro lado, el empleo de adiciones en los cementos comerciales es cada vez más importante, hecho que queda reflejado en las distintas normativas tanto nacionales como internacionales, en las que el papel de estas adiciones y el volumen de contenido en el que están consideradas, se ha ido incrementando considerablemente de un modo progresivo. Esto se debe, fundamentalmente, a aspectos desde un punto de vista tanto energético, como técnico y, en algunos casos, económico. Eso sí, en las normativas actuales para hormigones, aún no están considerados los elevados porcentajes de humo de sílice y/o cenizas volantes empleados en este estudio [181].

Como última anotación referida al sector de la construcción en su conjunto, se debe decir que muchas de las soluciones constructivas recientes en hormigones de altas prestaciones incluyen elevados contenidos en cemento (clinker puro), lo que implica importantes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera durante el proceso de fabricación del clinker. Por tanto, parece que el desarrollo de nuevos hormigones capaces de adaptarse a los retos constructivos demandados en la actualidad, se opone con el diseño de hormigones más sostenibles basados en menores contenidos de clinker, reduciendo de este modo el contenido total de CO<sub>2</sub> emitido. Sin embargo, la industria cementera en particular y, como consecuencia, el sector de la construcción, están especialmente interesados en hacer compatible las cada vez más significativas exigencias o compromisos medioambientales con los retos tecnológicos de la construcción.

Como se ha comentado, la consecución de estos retos medioambientales, pasa inevitablemente por potenciar la elaboración de hormigones con menor consumo de

clinker, ya sea empleando adiciones minerales, aditivos químicos, etc. Dentro de esta perspectiva tecnológica, las tendencias en la industria del cemento están relacionadas con el desarrollo de nuevas formulaciones de cementos que buscan contribuir a una construcción más sostenible energética y medioambientalmente sin merma de sus prestaciones tecnológicas. Entre ellas, el empleo de mezclas binarias (cemento más una adición mineral) está más extendido que el empleo de cementos basados en mezclas de varias adiciones minerales (como los llamados CEM-X), que buscan contribuir a la sostenibilidad además de optimizar la acción sinérgica de distintas adiciones minerales, un campo aún escasamente explorado.

Por tanto, las formulaciones desarrolladas en la presente tesis doctoral pueden ser definidas como pioneras y totalmente en la línea sostenible que empieza a calar dentro del sector constructivo. Además, dadas las interesantes prestaciones mostradas por estos nuevos cementos, se está intentando proceder a su normalización, si bien se desconocen diversos aspectos relacionados con su respuesta prestacional en general y con sus parámetros de estabilidad frente a la acción del medio ambiente así como de acciones extremas. Sin embargo, y dada la diferente respuesta prestacional de estos materiales con respecto a los convencionales, un cambio de mentalidad debe ir asociado a su normalización. Por ejemplo, en los materiales convencionales basados en OPC las exigencias de resistencias a compresión deben ser asumibles a los 28 días, mientras que en los materiales de bajo pH basados en este mismo cemento, estas exigencias, dada su más lenta adquisición, deben ser asumibles a los 90 días de curado.

Lógicamente, el empleo de aditivos químicos, cada vez más utilizados en la fabricación de hormigones, hasta el punto de llegar a ser componentes casi imprescindibles, es una vía ineludible para que estos materiales con bajos contenidos de clinker, más sostenibles, puedan competir en igualdad de condiciones con los actualmente desarrollados. Por ello, y dado que estudios previos de compatibilidad de los aditivos químicos actuales con estos nuevos cementos [182] han demostrado que estos aditivos no están especialmente diseñados para los cementos de bajo pH por lo que deberían modificarse a este respecto, en ciertos casos sí se pueden conseguir compatibilidades que generen aplicaciones ciertamente interesantes.

Una vez definidas las implicaciones ambientales genéricas asociadas al empleo de cementos de bajo pH, se pasa a definir las consideraciones que deben tenerse en cuenta a la hora de desarrollar materiales basados en este tipo de cementos dentro de un AGP, las cuales difieren en función del cemento base utilizado, CAC u OPC.

#### **IV.5.2- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH empleando CAC como cemento base.**

En este estudio ha quedado de manifiesto que las pastas de cemento basadas en CAC, con y sin adiciones minerales, presentan un valor de pH inferior al obtenido con un material OPC convencional (tanto la pasta como el mortero basados en la formulación B-Ref). Sin embargo, el aumento en contenido total en adición mineral (humo de sílice y/o cenizas volantes) no provoca un descenso significativo del pH, si bien en las mezclas de bajo pH el valor obtenido es inferior al de la pasta de referencia (A-Ref) en casi todos los casos y edades estudiadas, sobre todo para edades de hidratación superiores a los 30 días. También se puede decir que existe una disminución progresiva del pH con el tiempo de curado aunque en la mayor parte de los casos el valor de pH a los 30 y los 90 días de hidratación es muy similar, por lo que parece existir una estabilización a edades tempranas. Es más, los valores obtenidos tras 2 años de hidratación son muy similares a los medidos tras 90 días, apreciándose únicamente disminución significativa del pH en las pastas con elevados contenidos de cenizas volantes en su composición, lo que indica una reacción mucho más lenta de esta adición mineral en comparación con el humo de sílice. Esta consideración será más o menos relevante en función de la velocidad de degradación de la bentonita en contacto con este material, ya que es claro que la generación de un pH cercano o inferior a 11 se produce más lentamente al emplear CV.

Atendiendo a los valores de pH presentados por los morteros fabricados empleando formulaciones de bajo pH, se puede decir que es posible fabricar materiales de construcción base CAC en los que a los 90 días de curado se obtenga un valor de pH en el fluido de sus poros que esté por debajo del límite de 11, límite asociado con una velocidad de degradación de la bentonita asumible dentro de la escala de tiempo considerada en un AGP [117]. Para la consecución de estos valores de pH aceptables se

necesita, considerando muestras binarias, un contenido mínimo de humo de sílice del 30% y de cenizas volantes algo superior, o de forma equivalente, un contenido en sílice en la formulación de partida superior al 30%, consideración válida para muestras tanto binarias como ternarias.

Es cierto que en los materiales basados en CAC la relación existente entre el valor del pH del fluido de los poros y las fases sólidas que se forman no es tan clara y evidente como en el caso de los materiales basados en OPC, como se mostrará a posteriori. Sin embargo, sí parece existir cierta correlación según la cual las muestras con mayor contenido en silicio en sus matrices C-A-S-H, presentan un valor del pH en el fluido de sus poros ligeramente inferior, como se puede apreciar en la figura IV.5-1. En la sección IV.2.1 (ver figuras IV.2-4 y IV.2-5) ya se mostró que existía cierta relación entre el porcentaje de sílice presente en la formulación base cemento y el pH medido en la solución de los poros, disminuyendo ligeramente este último a medida que se incrementaba el contenido en  $\text{SiO}_2$ , pero esta relación era poco significativa. En cambio, al observar la figura IV.5-1, se puede determinar que la relación es más estrecha considerando el porcentaje de sílice presente en las matrices de aluminosilicatos cálcicos formados en las pastas en estudio, si bien no existe una proporcionalidad exacta. Además, no hay que olvidar la limitación que tienen los análisis EDX (mediante los que se ha medido la composición de las matrices C-A-S-H) en cuanto a precisión de resultados.

Lógicamente, el contenido en sílice de las matrices C-A-S-H va a estar muy relacionado con el porcentaje total que presente la formulación en este mismo compuesto. En la figura IV.5.1 se aprecia que para obtener valores de pH cercanos a 11.5, el contenido de sílice presente en las matrices C-A-S-H es cercano o superior al 10%. Pues bien, para conseguir este porcentaje de inclusión de sílice en la composición de los C-A-S-H, se necesita un mínimo de 25-30% de  $\text{SiO}_2$  en la formulación base cemento, aunque este valor se debe tomar con cierta precaución, puesto que como se ha ido observando en el presente estudio, también va a tener una importante influencia la velocidad de reacción de la adición mineral que se esté empleando (siendo más rápida en el caso del humo de sílice), su amorficidad, su tamaño de partícula, etc.

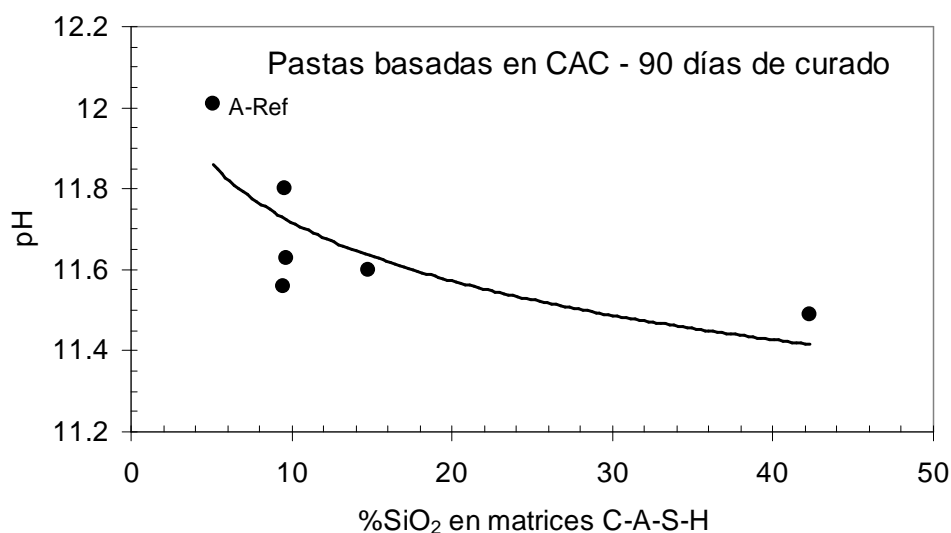


Figura IV.5-1. Evolución del pH en las pastas basadas en CAC en función del contenido en SiO<sub>2</sub> presente en las matrices C-A-S-H.

Sin embargo, no hay que olvidar que en los cementos de bajo pH basados en CAC, además de la consecución de valores de pH aceptables, interesa, y mucho, controlar el proceso de conversión de forma que se mantenga la estabilidad de la estructura construida.

Desde un punto de vista microestructural, por limitar el proceso de conversión se entiende el hecho de impedir que los hidratos hexagonales formados inicialmente en materiales base CAC,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , evolucionen a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y gibbsita ( $\text{AH}_3$ ). Atendiendo a los resultados obtenidos en el presente estudio y presentados en la sección IV-3, esto se consigue en las pastas de bajo pH basadas en CAC, elaboradas con un elevado porcentaje de adiciones minerales con elevado contenido en sílice, tanto con humo de sílice como con cenizas volantes.

En dicha sección IV-3 se ha mostrado que mientras en la pasta de referencia, sin adición mineral, a los 30 días de curado se detectan claramente como componentes principales el hidrogranate y la gibbsita, en las pastas de bajo pH estudiadas, la mayor parte de las fases hexagonales ( $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) han evolucionado a miembros intermedios de la solución sólida grossular-hidrogrossular con inclusión de sílice en su composición o a strätlingita, pero no al  $\text{C}_3\text{AH}_6$  que aparece en el CAC puro. Esta sustitución o conversión en aluminosilicatos cálcicos hidratados, tal y como publicó *Damidot* [138], provoca que estos hidratos, comparados con el  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , sean más estables y resistentes.

Es destacable también el hecho de que en las pastas de bajo pH con mayor porcentaje de adición mineral (más concretamente aquellas con contenidos de HS del 30% o superiores, o del 50% de CV), incluso tras dos años de hidratación se detecta la presencia del hidrato  $\text{CAH}_{10}$  y no la del  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , por lo que se evidencia aún más este control del proceso de conversión. Además, esto cobra más importancia al considerar que las pastas de cemento analizadas han estado sometidas a condiciones de curado que, a priori, podrían favorecer que se lleve a cabo el proceso de conversión, como son los ambientes de elevada humedad [78].

Otro parámetro que explica de modo convincente el control del proceso de conversión que tiene lugar en las pastas de bajo pH analizadas, es el estudio de la evolución del contenido en gibbsita con el tiempo de hidratación o madurez. En la cuantificación realizada a partir de los análisis termogravimétricos (ver tabla IV.3-1), se observa claramente que en las pastas con HS y/o CV dicho contenido se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo, por lo que queda demostrado que la transformación de los hidratos hexagonales en  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y gibbsita se ve impedida al añadir, en altos porcentajes, materiales con elevado porcentaje de sílice en su composición.

El último parámetro microestructural que explicaría que efectivamente con las pastas de bajo pH desarrolladas se está controlando el proceso de conversión es el hecho de que la adición de humo de sílice y/o cenizas volantes, en contenidos apropiados, fomenta la formación de  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ , así como de otros aluminosilicatos cálcicos hidratados de distinta estequiometría. Por tanto, una vez que la sílice empieza a reaccionar con el monoaluminato de calcio del CAC, los hidratos hexagonales formados al inicio de la hidratación no sólo se transforman en miembros intermedios de la solución sólida grossular-hidrogrossular, sino que lo hacen también en strätlingita. Al ser este un hidrato hexagonal y de densidad semejante a los anteriores, el problema asociado a la conversión desaparece (ver valores de densidad de los hidratos en tabla I-1). No hay que olvidar que en este trabajo se ha determinado que la transformación de los hidratos iniciales metaestables en matrices C-A-S-H está favorecida por la formación durante las primeras etapas de hidratación del monocarboaluminato cálcico ( $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ ), que actuaría como precursor de este proceso y, para generar este compuesto, es imprescindible la presencia de las adiciones minerales.



Sin embargo, como ocurre en el caso de la ligera disminución observada en el pH del fluido de los poros, estos cambios microestructurales asociados al control del proceso de conversión van a estar muy influenciados por el contenido y tipo de adición mineral empleada o, más concretamente, por el contenido en sílice que tengan estas adiciones y la velocidad de reacción de las mismas. A la vista de los resultados presentados en la sección IV.3, se puede decir que a mayor contenido de sílice en la formulación base cemento, la reacción de formación de strätlingita está favorecida y, generalmente, mayor es también la inclusión de sílice en las matrices de los miembros intermedios de la solución sólida granate-hidrogranate, por lo que menor es el proceso de conversión. Además, se ha podido determinar que para que ambos fenómenos sean lo suficientemente apreciables como para determinar un control del proceso de conversión desde un punto de vista microestructural, se necesita un porcentaje mínimo de  $\text{SiO}_2$  en la formulación de partida similar o superior al 30%, lo que, considerando muestras binarias, equivale a un contenido mínimo de humo de sílice del 30% y de cenizas volantes del 50%. Por tanto, tal y como postuló *Collepari* [86], y dado su mayor contenido en sílice, el HS permite un mayor control del proceso de conversión que las CV (a iguales porcentajes de sustitución). Además, como se ha ido analizando, no sólo el HS es más eficiente por presentar mayor contenido en sílice, mayor amorficidad y menor tamaño de partícula, sino que muestra, como consecuencia, una velocidad de reacción superior. Sin embargo, es destacable que en las medidas de resistencias mecánicas llevadas a cabo en morteros (sección IV.4.1), con sólo un 30% de CV se conseguía el control del proceso de conversión, es decir, no existía un descenso de las propiedades mecánicas durante los 3 años considerados. Por tanto, aunque esta adición es menos eficiente que el HS, porcentajes menores a los postulados en la literatura [86], también controlarían el proceso de conversión a nivel macroestructural, si bien a nivel microestructural no es tan notorio.

La menor notoriedad a nivel microestructural del control del proceso de conversión empleando CV (a igualdad de % de adición) se explicaría por el hecho de que este proceso está más fundamentado en uno u otro fenómeno dependiendo del tipo de adición mineral utilizado. Comparando los resultados obtenidos en las pastas binarias (ya que en las formulaciones ternarias existirán sinergias entre los efectos de ambas adiciones minerales) parece que el humo de sílice va a favorecer la formación de

strätlingita mientras que en las cenizas volantes lo más destacable es la supuesta formación de miembros intermedios de la solución granate-hidrogranate con sílice en su composición, lo cual tendrá explicación en la diferente eficacia de cada una de las adiciones. Este fenómeno se puede corroborar, por ejemplo, al analizar los resultados de DRX unidos a las observaciones al microscopio electrónico y los análisis químicos EDX realizados, en los que la formación de strätlingita era muy evidente en las pastas con humo de sílice, mientras que no era tan apreciable en las pastas binarias con CV, en las que principalmente se observaban matrices C-A-S-H de distinta composición química, asociadas a miembros intermedios  $C_3AS_{3-X}H_{2X}$ . Por lo tanto, aunque a nivel microestructural la mayoría de los autores asocian únicamente el control del proceso de conversión a la formación de strätlingita [84-92], también se debe asociar a la generación de los compuestos  $C_3AS_{3-X}H_{2X}$ , pues, como se ha demostrado en este estudio, también evitan la bajada de resistencias mecánicas con el tiempo.

De cualquier modo, parece que ambas adiciones minerales son capaces de controlar el proceso de conversión siempre y cuando se empleen en contenidos adecuados, superiores al 30%. Además, este control del proceso de conversión ha sido confirmado desde un punto de vista macroestructural, al determinar el comportamiento mecánico de morteros fabricados empleando formulaciones de bajo pH basadas en CAC, resultados mostrados en la sección IV.4.

Por tanto, empleando adiciones minerales que incorporen un contenido en sílice superior al 30% en la formulación de partida, se está en condiciones de obtener materiales base cemento con un pH aceptable en el fluido de los poros que permita su empleo en un AGP de residuos radioactivos de alta actividad, y en los que el proceso de conversión esté controlado, no perjudicando de este modo su durabilidad a largo plazo. Sin embargo, es cierto que el uso de estos materiales base cemento en un AGP también va a depender de otras exigencias prestacionales, como pueden ser unas exigencias mecánicas mínimas.

Como se ha comentado en la introducción, los materiales de bajo pH van a ser empleados en un AGP para diferentes usos [4, 7-12, 183]. Pues bien, dependiendo del uso que se les vaya a dar, las exigencias mecánicas mínimas van a ser diferentes. Por ejemplo, en el caso de que el hormigón de bajo pH se emplee en la construcción de un

tapón de hormigón en contacto con la barrera de bentonita que envuelve las cápsulas metálicas del repositorio, esta exigencia es baja (resistencia a compresión final  $>10\text{MPa}$ ), mientras que si se emplea para bóvedas de sostenimiento de galerías tendrá unas exigencias de carga mayores ( $\approx 35\text{MPa}$  a los 28 días), o tendrá unas exigencias a compresión mínimas ( $>4\text{MPa}$ ) cuando la formulación base cemento se emplee para grout o morteros de relleno de fisuras. Estos valores han sido definidos por distintas agencias europeas de gestión de residuos radioactivos [12, 183].

En el gráfico de la figura IV.5-2 se ha buscado relacionar las medidas del pH del fluido de los poros y de las resistencias mecánicas a compresión realizadas en los morteros comentados en la sección IV.4, indicando los valores mínimos aceptables tanto de pH como de resistencia a compresión (en función del uso), mostrando los datos a los 7, 28 y 90 días de curado. Se aprecia claramente que la muestra sin adición mineral cumple sobradamente con los requisitos de resistencia a compresión para cualquiera de los usos considerados, pero no hay que olvidar que en esta muestra (100% de CAC) se produce el fenómeno de conversión que afecta a su comportamiento mecánico y durabilidad a largo plazo, con la consiguiente pérdida de resistencias, ya detectada a los 90 días de curado. Además, tampoco cumple con el requisito de pH.

Por otro lado, analizando los morteros de bajo pH, se detecta que ya a los 7 días todos cumplirían con los requisitos mecánicos para ser empleados como grout o en hormigones para la fabricación de tapones. Si se consideran los requisitos mecánicos asociados a la construcción de elementos de tunelación como bóvedas de sostenimiento (requisitos necesarios de cumplir a los 28 días desde la fabricación), los morteros de bajo pH con humo de sílice (con o sin CV) cumplirían con las exigencias, pero con un 30% de CV se estaría en el límite; con en estas muestras, eso sí, como se ha comprobado experimentalmente, estaría controlado el problema de la conversión. Al evaluar los requisitos de pH, se observa que las muestras de bajo pH tendrían un valor del pH en el fluido de sus poros inferior o similar (dentro del error asociado al electrodo de medida =  $\pm 0.1$ ) al requisito de 11, por lo tanto, sí cumplirían con esta exigencia. Es decir, respecto a la exigencia del pH no habría problema pero habría que seleccionar una formulación adecuada en el caso de utilizaciones que requirieran elevadas exigencias mecánicas a edades tempranas.

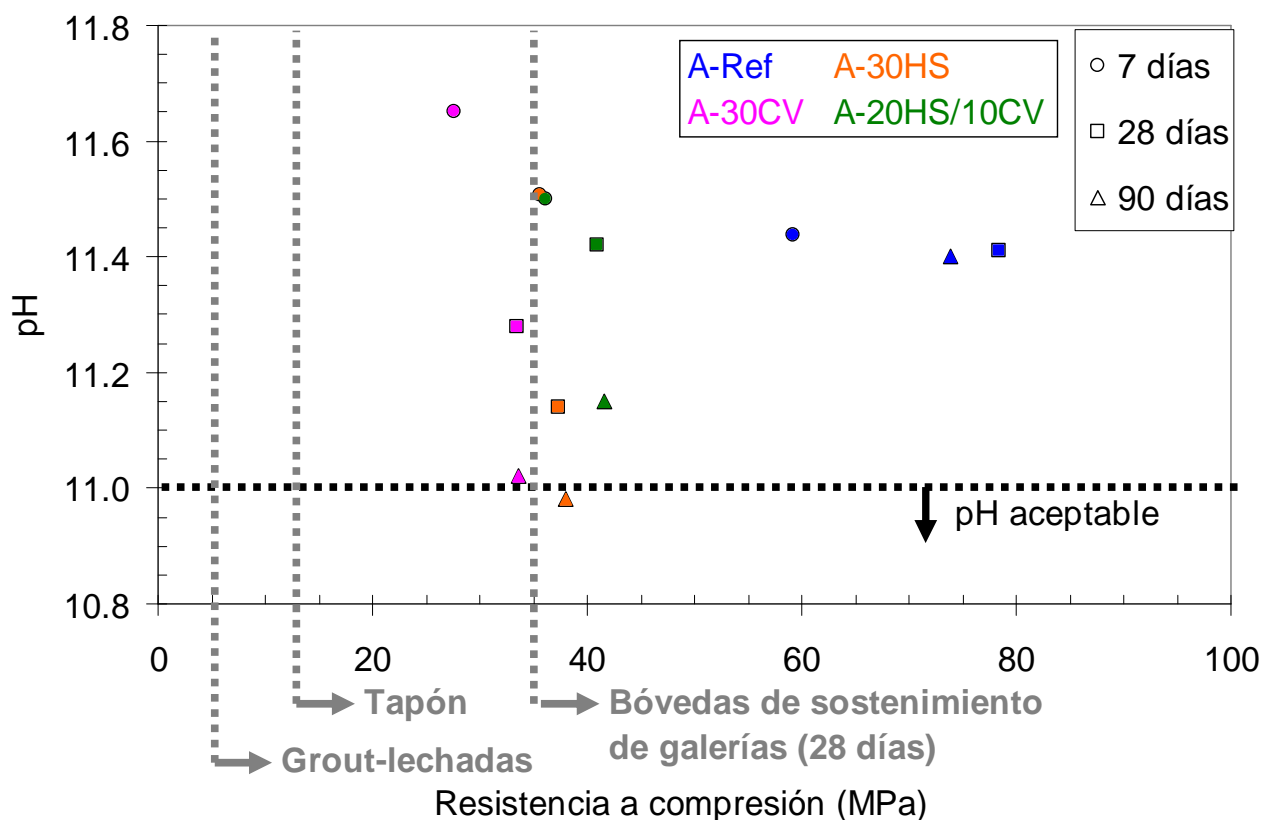


Figura IV.5-2. Cumplimiento de morteros basados en CAC con los requisitos de pH y resistencias mecánicas asociados a diferentes usos de materiales de bajo pH en un AGP.

De todos modos, no se debe olvidar que en este estudio no se han analizado los requisitos en el producto final (hormigón, grout, etc.) y no hay que olvidar que en los requisitos mecánicos de estos productos finales también jugarán un papel importante el tipo y origen de áridos empleados, la relación agua/cemento o binder utilizada (que irá en concordancia con el uso que se pretenda y las condiciones de puesta en obra), los aditivos químicos necesarios (empleados para facilitar la puesta en obra o la adquisición de ciertas propiedades), etc. Sin embargo, este estudio en morteros sí permite una primera aproximación para certificar la viabilidad de empleo de estos materiales en un AGP.

Otro aspecto que no se puede dejar de lado es el hecho de que en el control del proceso de conversión van a influir las condiciones ambientales en las que se coloquen los materiales de bajo pH. Este proceso está favorecido en ambientes cálidos y húmedos, ambientes fácilmente esperables en un AGP. Por tanto, en futuras investigaciones habría que simular las condiciones ambientales reales empleando materiales de bajo pH y

confirmar que el proceso de conversión está controlado, si bien en el presente estudio las probetas fabricadas han sido curadas a 98%HR, ambiente que, a priori, favorecería la conversión, aunque la temperatura de curado no ha sido elevada (20°C). A este respecto cabría decir que, en estudios realizados por *Majumdar et al.* [84, 85], se demostró que hormigones de CAC con adiciones minerales (concretamente escorias de horno alto) que no mostraban problemas de conversión a 20°C, tampoco lo hacían a 38°C, propios de ambientes muy cálidos, y en ellos la resistencia a compresión aumentaba progresivamente durante un año, mientras que en hormigones de referencia, sin escorias, había pérdida de propiedades mecánicas asociadas al proceso de conversión.

Además, y dada la elevada vida útil que se espera en los almacenes de residuos radioactivos de alta actividad, sería muy interesante considerar estudios a más larga edad, sin olvidar que en condiciones reales, dentro de una misma estructura de hormigón, y dada la peor homogeneización que se produce en estas condiciones comparado con las condiciones controladas de un laboratorio, o la existencia de fenómenos como la segregación o el sangrado del hormigón, se pueden generar zonas de diferente composición y, por tanto, con distinta eficacia en el control del proceso de conversión [184].

Por último, hay que señalar que a parte del valor de pH y de la resistencia a compresión, existirán otro tipo de requisitos asociados a cada uno de los usos, que deberán ser también debidamente considerados y evaluados, como pueden ser la conductividad hidráulica (parámetro analizado en el apartado IV.6 de este documento), la bombeabilidad del material en estado fresco, el calor de hidratación, la conductividad térmica, etc. [4].

#### **IV.5.3- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH empleando OPC como cemento base.**

A continuación se exponen las consideraciones necesarias a la hora de desarrollar materiales de bajo pH en el caso de que se emplee OPC como cemento base, si bien no se incidirá en las que sean similares a las ya comentadas en el caso anterior, como asegurar la vida útil del material durante los largos períodos considerados en un AGP o su evaluación simulando las condiciones de entorno reales.

Ya se ha mencionado en la introducción que en los materiales basados en cemento Pórtland, el pH del fluido de sus poros está inicialmente gobernado por la disolución de álcalis. Por tanto, parece obvio que al emplear OPC como cemento base, se debe seleccionar un cemento bajo en álcalis, si bien, como se verá en el siguiente subapartado, parece existir un proceso de retención de álcalis en las matrices cementíceas de geles C-S-H con bajas relaciones C/S formadas en los cementos de bajo pH, que indicaría que en este caso los álcalis no juegan un papel tan relevante.

Al formular materiales de bajo pH empleando OPC como cemento base, es indudable que se deben utilizar altos porcentajes de adiciones minerales con contenido en sílice muy elevado. Como se ha demostrado en la sección IV.2, en estas pastas de bajo pH el valor de pH obtenido a los 90 días de hidratación es claramente dependiente del porcentaje de sílice existente en la formulación, existiendo una relación casi lineal, dependiente, eso sí, de la velocidad de reacción de la adición mineral empleada. En los resultados presentados se ha demostrado que se necesita un contenido en sílice superior al 55% para obtener pastas de cemento aptas para cumplir con los requisitos de bajo pH exigidos en los materiales empleados en un AGP. Sin embargo, en el caso de los morteros fabricados, y dado el efecto de dilución de los áridos mencionado en la sección IV.4, formulaciones con porcentajes de sílice superiores al 45% muestran valores de pH inferiores a 11 a los 90 días de hidratación. En el gráfico de la figura IV.5-3, se observan estas deducciones.

Dado que no es esperado emplear pastas de cemento en un AGP, sino morteros y hormigones, será en este producto final donde haya que cumplir con el requisito de pH. Por ello, habrá que emplear formulaciones base cemento con un mínimo de un 45% de sílice en su composición. Esto se puede conseguir con un 40% de humo de sílice en formulaciones binarias o diferentes porcentajes de esta adición junto con CV en formulaciones ternarias, dentro de los materiales tipo empleados en este estudio. Como se comentó en la sección IV.2, las formulaciones binarias únicamente con CV o con ESC no conseguían reducir el valor de pH respecto a la formulación de referencia a los 90 días de curado. Dado que esta edad es la aceptada para considerar que un material es de bajo pH (puesto que en este estudio se ha demostrado que en materiales basados en OPC resulta prácticamente imposible conseguir estos valores de pH a edades más

tempranas), el HS se manifiesta como una adición mineral idónea para lograr los requisitos de pH a corto plazo evitando la interacción de fluidos alcalinos con la barrera de bentonita, no sólo por su elevado contenido en sílice amorfa sino por su mayor velocidad de reacción, si bien combinaciones junto con CV, empleando menores contenidos de cemento, también son aceptables.

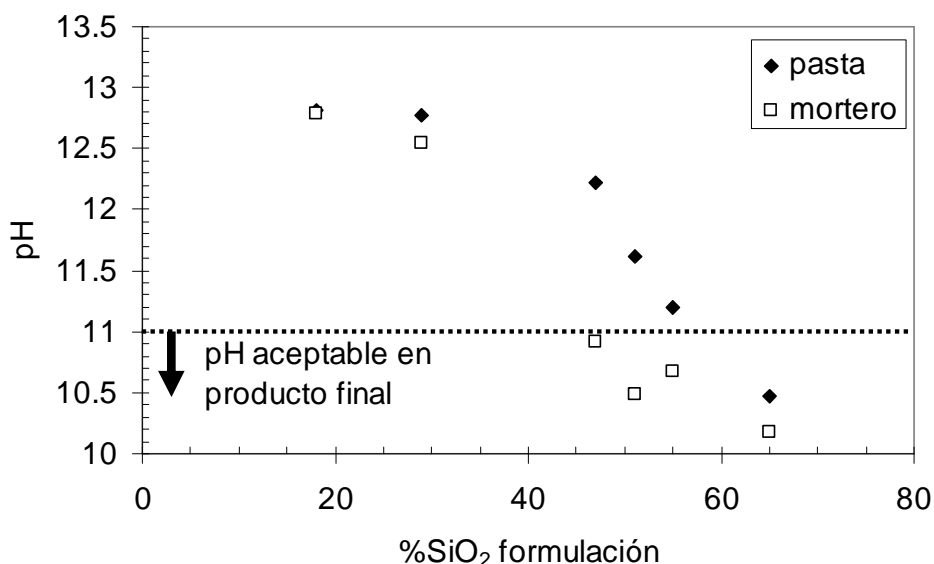


Figura IV.5-3. Relación entre el contenido en sílice de la formulación base cemento y el pH obtenido en pastas y morteros a los 90 días de curado.

En la sección IV.3.2 se determinó que no sólo el pH del fluido de los poros estaba afectado por el porcentaje de sílice de la formulación base cemento, sino que a mayor porcentaje de este compuesto menor contenido en portlandita, principal responsable junto con los álcalis del elevado pH de los cementos Portland convencionales. Por tanto es fácil concluir que existe una relación entre el contenido en portlandita y el valor de pH obtenido. En la figura IV.5-4 se relacionan los contenidos de portlandita medidos en diferentes pastas a los 90 días y al año de hidratación, con el valor de pH medido en el fluido de los poros. Viendo esta figura se detecta una relación logarítmica entre ambos parámetros, detectándose una bajada muy drástica del valor de pH con contenidos en portlandita inferiores al 2% y un mantenimiento de este valor con contenidos superiores, independientemente de la edad de medida. Por tanto, para obtener valores aceptables de pH tras 90 días de curado, lo idóneo sería emplear adiciones minerales con elevados contenidos de sílice amorfa que permitan una rápida reacción puzolánica con la

portlandita formada. El humo de sílice se plantea como una opción altamente recomendable.

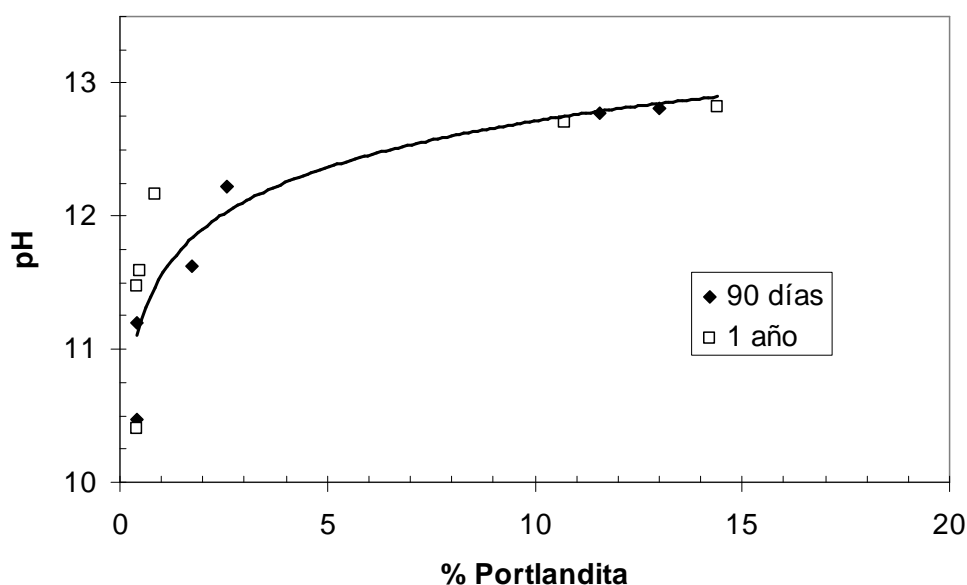


Figura IV.5-4. Relación entre el pH medido en el fluido de los poros y el contenido en portlandita de pastas basadas en OPC a los 90 días y al año de hidratación.

Sin embargo, como ya se ha descrito previamente, parece que los contenidos de sílice (>45%) definidos en este estudio como necesarios para la obtención de valores de pH aceptables y, por consiguiente, contenidos mínimos de portlandita, son superiores a los determinados con anterioridad por *Hong y Glasser* [59], que hablaban de un 15–20% de sustitución de cemento por HS para eliminar toda la portlandita presente en la pasta de cemento, o por *Durning y Hicks* [56] que aumentaban el porcentaje de HS necesario al 30%. En este estudio, se ha visto que ni con un 40% de HS se elimina totalmente el contenido de portlandita a los 90 días, lo que concuerda con otros trabajos [125]. Esto se ha asociado (ver sección IV.3) a una no perfecta dispersión de las partículas de HS por toda la pasta, debido al hecho de no emplear aditivos dispersantes (como los superplastificantes) que facilitaran dicha dispersión. Sin embargo, no hay que olvidar que en condiciones reales de puesta en obra la homogeneización de la pasta que se produce en el producto final (hormigón o mortero), aún empleando aditivos superplastificantes, no es tan propicia como la que se lleva a cabo a nivel de laboratorio. Por ello, dado que en condiciones reales de puesta en obra como las que tendrán lugar en un AGP es complicado asegurar una perfecta homogeneización de todos los materiales durante el mezclado de los mismos, se considera que los contenidos de



adiciones minerales definidos en el presente trabajo como necesarios para la obtención de los valores de pH buscados, se aproximan de un modo más fiable a los que se deberán emplear en condiciones reales durante la construcción y vida en servicio de un AGP.

Por otro lado, y del mismo modo que se ha comentado al tratar las consideraciones en el desarrollo de materiales base CAC, dependiendo del uso que se le vaya a dar al material base OPC en un AGP, los requisitos mecánicos mínimos van a variar. En este caso, no ocurren problemas de pérdidas de resistencias mecánicas con el tiempo asociados a procesos de conversión o cambios en la estabilidad de las fases hidratadas, pero sí es notorio el hecho de que en los materiales de bajo pH basados en OPC la ganancia de resistencias mecánicas es más lenta y, si bien a edades de curado superiores a 90 días se pueden obtener valores de resistencia a compresión muy aceptables, en las edades iniciales de curado no todas las formulaciones desarrolladas van a cumplir con dichos requisitos.

En la figura IV.5-5 se muestra una relación de las medidas del pH del fluido de los poros y de las resistencias mecánicas a compresión realizadas en morteros basados en OPC, indicando los valores mínimos aceptables tanto de pH como de resistencia a compresión (en función del uso) [12, 183]. Se presentan los datos obtenidos a los 7, 28 y 90 días de hidratación.

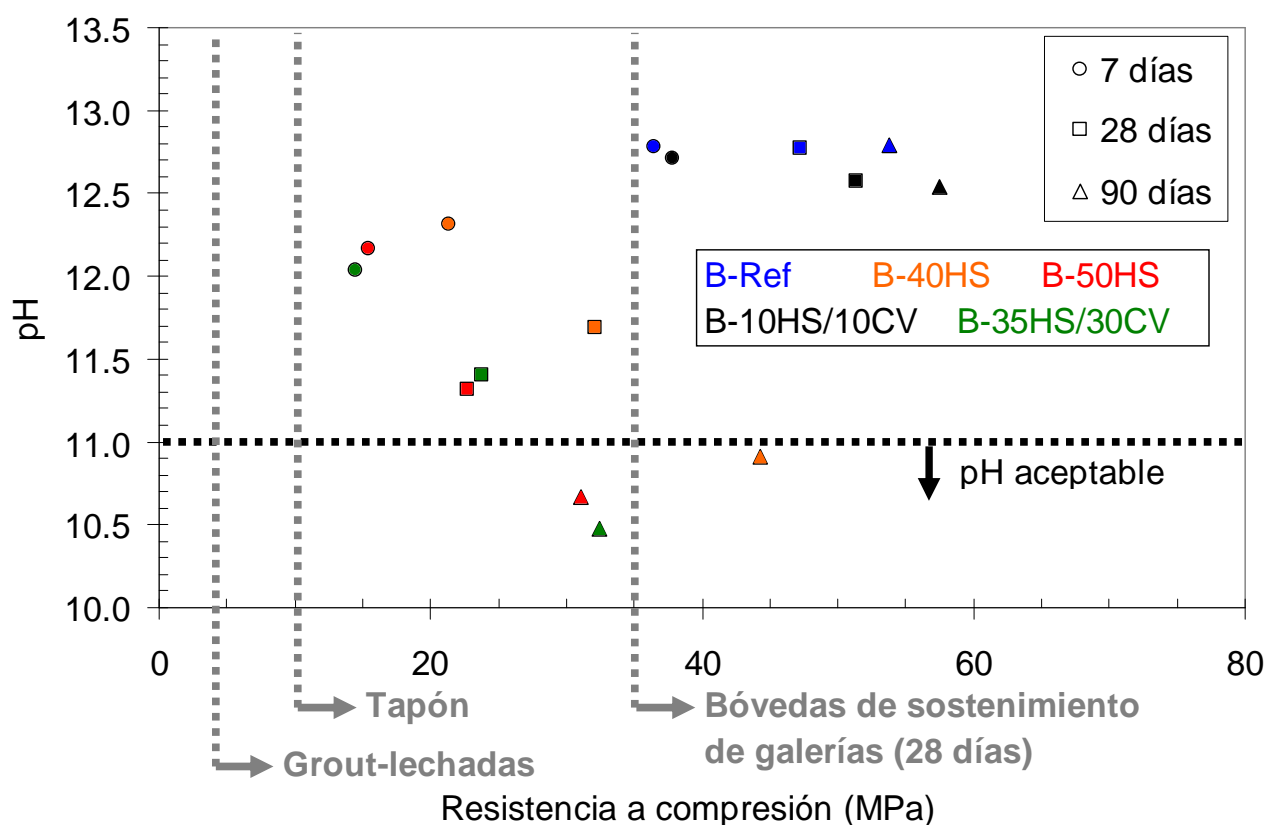


Figura IV.5-5. Cumplimiento de morteros basados en OPC con los requisitos de pH y resistencias mecánicas asociados a diferentes usos de materiales de bajo pH en un AGP.

En esta figura IV.5-5 se detectan dos grupos claramente diferenciados dentro de los materiales basados en OPC. Por un lado están aquellos convencionales, que no tienen adiciones minerales en su composición o las tienen en un contenido inferior al 20% (contenido admitido por la actual reglamentación EHE en los hormigones estructurales [181]). Estos materiales convencionales cumplirían con los requisitos mecánicos para cualquier uso desde los 7 días de curado, pero no con el requisito de pH, por lo que no podrían ser utilizados. El grupo de morteros de bajo pH, con elevado contenido de adiciones minerales, cumpliría con el requisito de pH a los 90 días de hidratación y con los requisitos mecánicos de los usos menos exigentes a este respecto (como tapón y grout) desde los 7 días de curado. Sin embargo, no todos cumplirían con la resistencia a compresión exigida a los 28 días para ser empleados como bóvedas de sostenimiento de galerías; tan sólo se aproximaría la muestra con un contenido en cemento del 60%, la cual sobrepasa ampliamente esta resistencia a los 90 días. Por tanto, y tomando en consideración todos los aspectos detallados en el subapartado anterior que pueden modificar la resistencia a compresión de un material, se puede determinar que para usos

con bajas exigencias mecánicas las formulaciones de bajo pH desarrolladas en este estudio podrían ser perfectamente empleadas, mientras que para exigencias mayores y, sobre todo, a edades tempranas de curado, habría que emplear un contenido mínimo en cemento del 60%.

Por lo tanto, atendiendo a los resultados obtenidos se puede concluir que, respetando las distintas consideraciones expuestas en esta sección, es posible el desarrollo de materiales base cemento de bajo pH empleando tanto CAC como OPC como cemento base con un elevado contenido de adiciones minerales, que cumplan con los requisitos, tanto de propiedades mecánicas como de valores de pH en la solución de los poros, exigidos en un AGP.

#### **IV.5.4- Consideraciones para el diseño y desarrollo de materiales base cemento de bajo pH: fenómeno de retención de álcalis.**

Un fenómeno detectado en ambas familias de cementos de bajo pH, es el de retención de álcalis en las distintas matrices cementíceas formadas en cada caso. No es de extrañar que si, como se postula en este trabajo, sean las matrices cementíceas las que retengan los álcalis, este fenómeno se dé en ambas familias de cementos puesto que, tal y como se ha determinado en la evaluación y desarrollo de las fases sólidas formadas, ambos tipos están constituidos principalmente por matrices de C-A-S-H, si bien con muy bajos contenidos de aluminatos y mayores contenidos de sílice en el caso de los basados en OPC.

Como se ha apuntado en el subapartado IV.2.3 donde se presentaba la composición del fluido de los poros de las pastas de bajo pH, a pesar de que las adiciones minerales incorporan más álcalis a las mezclas que el cemento base empleado, sobre todo las cenizas volantes, la concentración total de álcalis en el agua de los poros es similar o incluso menor en las mezclas de bajo pH que en las pastas de referencia. Esto se ve claramente en la figura IV.5-6 donde se relaciona el contenido en álcalis de la formulación de partida (en relación al presente en cada uno de los materiales empleados), expresado como porcentaje de  $\text{Na}_2\text{Oeq}$ , con el contenido en álcalis presente en el fluido de los poros, a los 90 días de hidratación. En el gráfico superior se muestran

los resultados referentes a las pastas basadas en CAC y en el inferior los relativos a las pastas basadas en OPC.

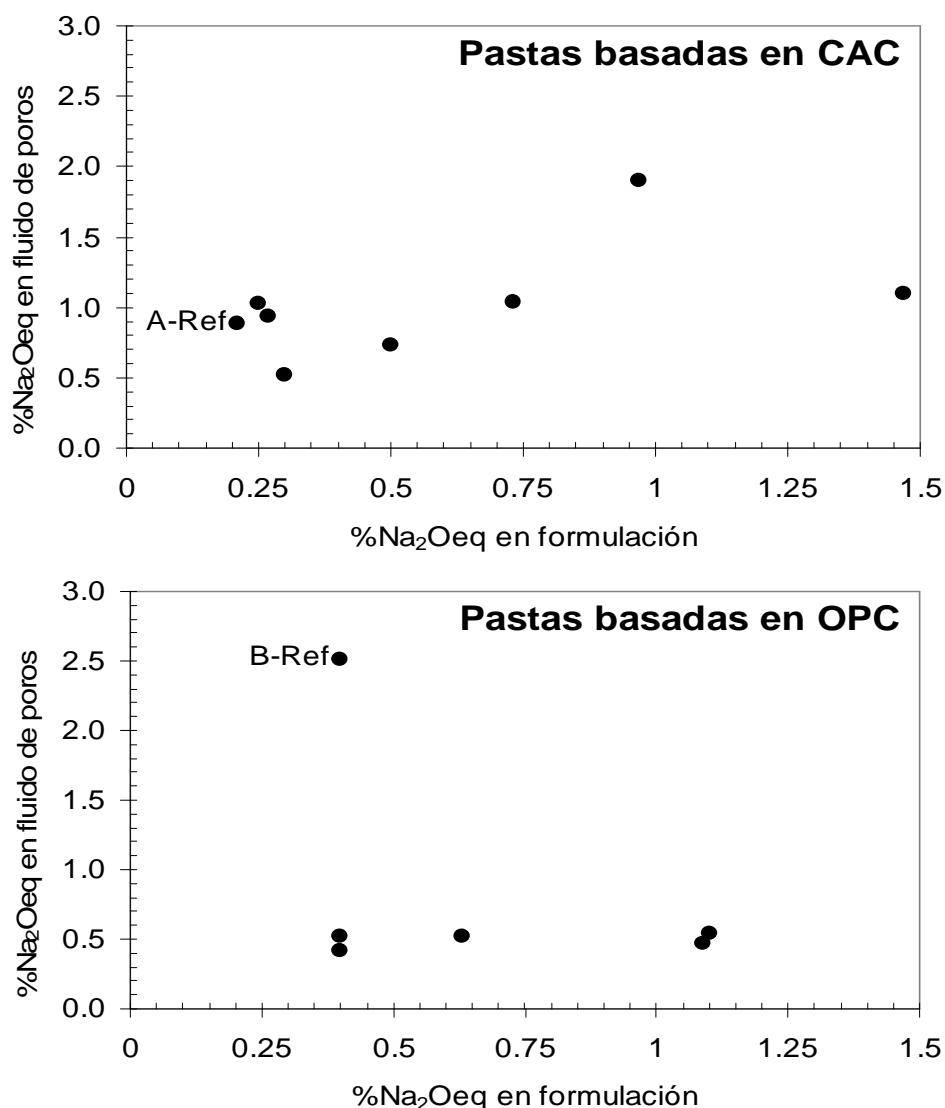


Figura IV.5-6. Relación entre el contenido en álcalis de las formulaciones de partida, expresado como % de Na<sub>2</sub>Oeq, y el contenido en álcalis presente en el fluido de los poros a los 90 días de hidratación.

Al observar las gráficas, el fenómeno de retención de álcalis comentado es mucho más notorio en las pastas de bajo pH basadas en OPC comparándolas con su pasta de referencia, lo que puede ir asociado a la diferente composición de las matrices C-A-S-H en cada caso, con menores contenidos de aluminatos y mayores contenidos de sílice en las formadas en pastas basadas en OPC. Mientras que en las pastas de bajo pH el porcentaje de álcalis es inferior al 0.6% en la solución de los poros en todos los casos

analizados, en la pasta de referencia es superior al 2.5%. Esto es muy indicativo de la existencia de un proceso de retención de álcalis en las matrices hidratadas formadas, sobre todo si se tiene en cuenta que las pastas ternarias con elevado contenido en CV (30%), presentando un porcentaje de álcalis de partida más de cuatro veces superior al de la pasta de referencia (B-Ref), muestran un contenido en álcalis en el fluido de los poros cinco veces inferior. Estos resultados concuerdan con los presentados en la sección IV.3.2, y aquellos publicados por *Hong y Glasser* [178], donde se ha postulado que el proceso de retención de álcalis es muy efectivo cuando las relaciones C/S de los geles C-S-H son inferiores a 1.2.

En la sección IV.3.2 se ha señalado la inclusión de iones aluminio en los geles C-S-H de las pastas de cemento de bajo pH basadas en OPC, formando matrices C-A-S-H. Diversos autores han postulado que la formación de geles C-S-H con bajas relaciones C/S y con inclusión de aluminio en su composición, conllevará una disminución en la cantidad de calcio disuelto en el fluido de los poros de estos materiales y un aumento en la absorción de álcalis, [59, 178] y, de este modo, una reducción del pH y de la concentración de álcalis en la solución de los poros [50, 71, 125]. Estas hipótesis han sido corroboradas en los resultados obtenidos en el presente estudio (ver resultados de tabla IV.2-2). Considerando los resultados expuestos a lo largo del documento, este mecanismo de retención de álcalis será debido a efectos de compensación de carga de los geles C-A-S-H mediante interacciones electrostáticas. Hay que indicar que este tipo de geles tienen una densidad de carga superficial negativa debida a la ionización de los grupos silanol de los silicatos [185], que será compensada por los cationes alcalinos presentes en la solución de los poros o incluso sobrecompensada por los iones calcio dada su carga divalente, [186, 187], lo que concordaría con la disminución del contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  observada en las pastas de bajo pH tras dos años de hidratación (ver tabla IV.2-2).

En el caso de las pastas basadas en CAC, el fenómeno es menos notorio comparándolo con su pasta de referencia, si bien, excepto en uno de los casos analizados, a pesar de que las adiciones minerales introducen más álcalis en la formulación que el CAC puro (sobre todo la CV), el contenido en álcalis de la solución de los poros es muy similar y en algunos casos inferior al de la pasta A-Ref. Por tanto, es evidente que aquí también se puede hablar de un proceso de retención de álcalis, corroborado junto con los

resultados presentados en la sección IV.3.1. Por lo tanto, en las pastas de bajo pH basadas en CAC, al estar teniendo lugar la formación de distintas matrices C-A-S-H, con distintos balances de carga, estas podrían incorporar iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  a su estructura de aluminosilicatos cálcicos hidratados para compensar cargas y garantizar la electronegatividad de los compuestos. Como en el caso de los geles de aluminosilicatos cálcicos de las pastas de bajo pH basadas en OPC, estas matrices C-A-S-H de las pastas basadas en CAC presentarán una densidad de carga superficial negativa debida a la ionización de los grupos silanol de los silicatos, lo que concuerda con los resultados obtenidos empleando la FT-NIR.

Hay que indicar que en los cementos de bajo pH basados en OPC, el fenómeno de retención de álcalis observado en este estudio, corrobora la consideración realizada en el subapartado anterior en el que se postulaba que en este caso, al contrario de lo que ocurre en los materiales convencionales basados en OPC, los álcalis no son responsables del pH de la solución de los poros. Para confirmar esta hipótesis, en la figura IV.5-7 se comparan los valores de pH y concentración de álcalis medidos en las pastas de bajo pH del presente estudio, con aquellos publicados por diferentes autores para cementos convencionales. En esta figura se pone de manifiesto que, mientras en los materiales base cemento convencionales (sin o con poco porcentaje de adiciones minerales, <20%) el contenido en iones alcalinos es muy elevado, generando la consecución de valores de pH cercanos o superiores a 13, en los materiales de bajo pH, el contenido en álcalis baja de forma significativa, ya que en este caso el pH del fluido de los poros no está gobernado por la disolución de hidróxidos alcalinos y de la portlandita, sino por la solubilización de los geles C-A-S-H.

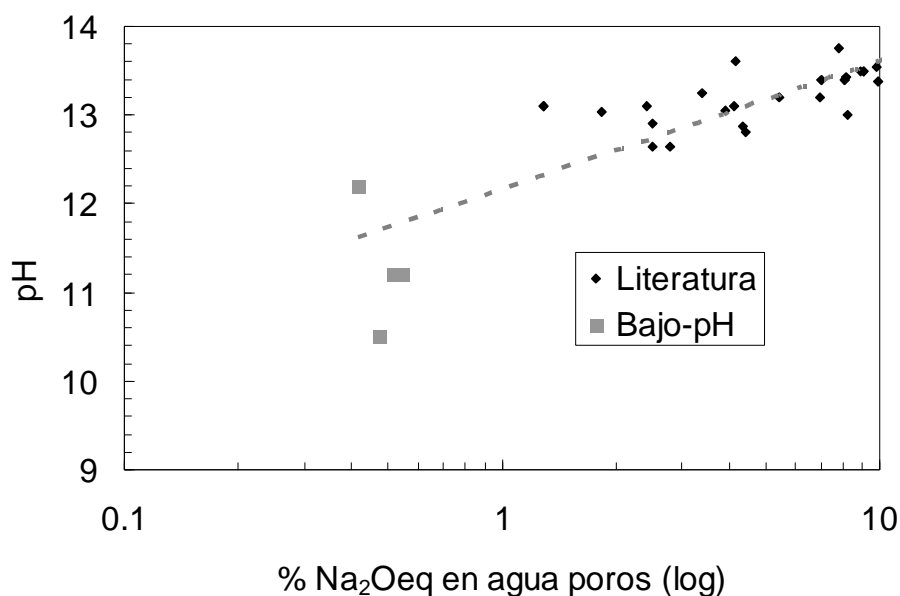


Figura IV.5-7. Influencia del contenido en Na<sub>2</sub>Oeq en el pH del fluido de los poros de pastas basadas en OPC. Datos literatura: [35, 96, 98, 188, 189].

Un aspecto a comentar respecto a este proceso de retención de álcalis es que se trata de un fenómeno progresivo, tanto en las pastas de bajo pH basadas en CAC como en las basadas en OPC. Como ejemplo se muestra en la figura IV.5-8 la evolución del contenido en álcalis, junto con la de iones calcio, en una pasta ternaria de bajo pH basada en CAC (A-20HS/10CV) y una binaria de bajo pH basada en OPC (B-40HS). En ambos casos se aprecia claramente que, para ambos iones alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) se produce una disminución progresiva de su contenido de los 7 a los 90 días de hidratación. Además, en el caso de las pastas basadas en OPC, este proceso viene acompañado por un aumento de la cantidad de iones calcio. Por tanto, se podría decir que el proceso de retención de álcalis en los materiales de bajo pH en los que se emplea OPC como cemento base, viene acompañado de un proceso de descalcificación de sus hidratos. Este proceso de descalcificación concuerda con las bajas relaciones C/S medidas en los geles C-S-H de estas pastas, por lo tanto podría ser que los iones alcalinos entraran también a formar parte de la estructura de estos geles sustituyendo en ciertos lugares a los iones calcio, si bien, como se acaba de indicar, se ha detectado que este proceso de descalcificación se invierte a edades de hidratación más avanzadas (2 años). En las muestras basadas en CAC, sin embargo, el aumento del contenido en calcio en el fluido de los poros durante los primeros 90 días no es tan notorio, aunque sí se produce un ligero incremento.

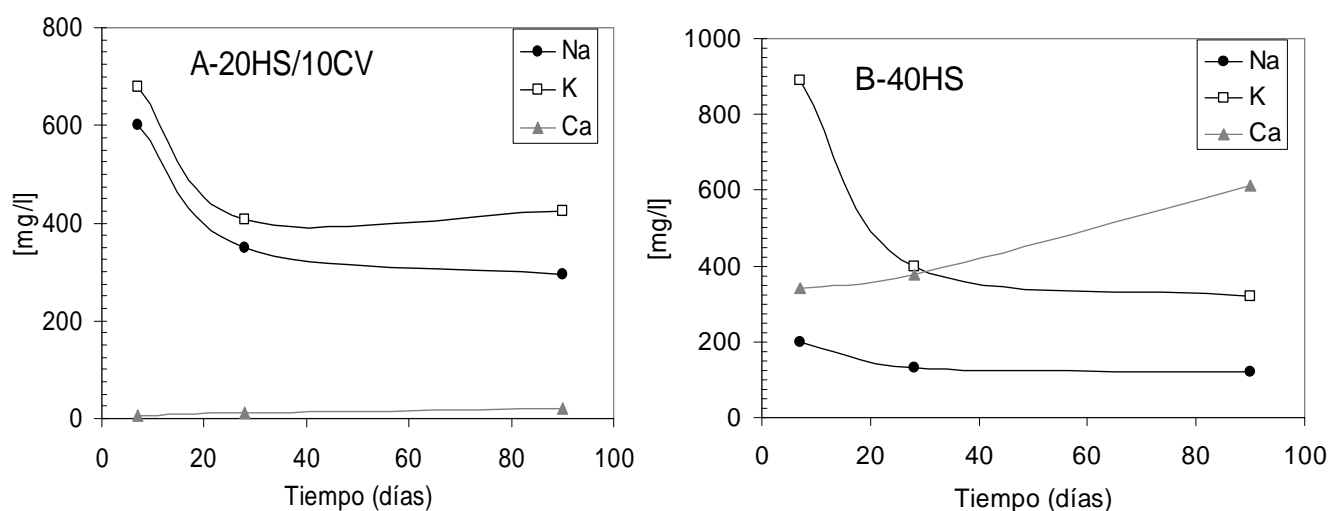


Figura IV.5-8. Evolución del contenido en álcalis e iones calcio en las pastas A-20HS/10CV y B-40HS hasta los 90 días de curado.

Eso sí, este proceso de retención de álcalis que parece detectarse en las pastas de bajo pH desarrolladas en el presente estudio, debe ser analizado en profundidad para una mayor comprensión del mismo. Además, esta retención de álcalis observada podría indicar que la estructura de los aluminosilicatos cálcicos hidratados formados en los cementos basados en CAC o la de los geles C-S-H (también en ciertos casos C-A-S-H) de los basados en OPC, presenta descompensación de cargas, por lo que el material también podría retener otro tipo de iones, como pueden ser los isótopos radiactivos. Esta hipótesis sería muy interesante teniendo en cuenta la ubicación de estos materiales de bajo pH en un AGP de residuos radiactivos de alta actividad, por lo que cabría la posibilidad de estudiar sus propiedades como barrera respecto a estos isótopos radiactivos.

Por lo tanto, teniendo en cuenta las diferentes consideraciones desarrolladas en esta sección, el estudio de las formulaciones base cemento de bajo pH presentado hasta el momento en el documento, demuestra que, atendiendo a sus propiedades físico-químicas, sería viable emplear estos materiales en un AGP. Sin embargo, también deben ser analizadas sus propiedades durables, destacando su comportamiento frente al ataque continuo de las aguas subterráneas.



#### **IV.6- Estabilidad de los materiales de bajo pH frente al ataque de aguas agresivas.**

Los materiales de bajo pH que se empleen en un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad, dadas las condiciones de contorno en las que se van a enmarcar, estarán sometidos a un ataque continuo debido al paso de agua subterránea a través de sus poros. Por tanto, van a estar expuestos a una posible degradación debida a procesos de lixiviación.

La degradación provocada por fenómenos de interacción con el agua (lixiviación-reacción) de los materiales base cemento en general, y del hormigón en particular, tiene lugar cuando los hidratos del cemento se disuelven dentro del agua que los rodea, lo que puede generar una pérdida de su integridad y, como consecuencia, de sus propiedades mecánicas. Aunque, en general, este proceso de degradación es muy lento, su evaluación resulta altamente importante al considerar la extremadamente larga vida útil que se les supone a los materiales a emplear en un AGP. En el presente estudio, tal y como se ha comentado en el apartado experimental, estos procesos de lixiviación-reacción se reprodujeron y evaluaron experimentalmente mediante un ensayo de lixiviación (también denominado ensayo de percolación) en el que se trató de simular las condiciones reales de paso continuo de agua por el material base cemento (acelerando, eso sí, la velocidad del flujo), y fueron tres los tipos de hormigones sometidos al ataque del lixivante. Cada uno de los hormigones estaba basado en una formulación binaria de cemento de bajo pH: A-30HS, A-30CV y B-40HS.

En el ensayo se emplearon dos tipos de agua como agentes lixiviantes. Por un lado se evaluó la resistencia de los hormigones de bajo pH frente al ataque o paso continuo de agua desionizada, por ser el agente lixivante habitualmente empleado en los trabajos previos publicados en la literatura [4, 124, 125], de modo que los resultados obtenidos se han podido comparar con aquellos obtenidos por otros autores en otras matrices base cemento. Por otro lado, también se empleó agua subterránea real (granítica) procedente de las instalaciones geológicas profundas de Äspö, en Suecia, lugar donde se están llevando a cabo diversos experimentos y/o estudios relacionados con el empleo de materiales base cemento en un AGP de residuos radioactivos de alta actividad. De este modo, y dado que las instalaciones de Äspö simulan fielmente las condiciones en las que estarán los hormigones de bajo pH en un AGP, el empleo de agua subterránea

procedente de este lugar permite una simulación más acertada de los procesos de degradación a los que se verán sometidos estos materiales en condiciones reales puesto que, como se ha mencionado en la introducción, la resistencia de un material al ataque de aguas subterráneas va a ser claramente dependiente de la composición química del agente lixivante en cuestión. Las composiciones químicas de los dos agentes lixiviantes empleados se presentaron en la tabla III.2-1 del apartado experimental.

En cada uno de los pares hormigón-agente lixivante empleado, se ha caracterizado tanto el contenido y la composición química de las aguas percoladas como las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales sometidos a los procesos de degradación. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos en los lixiviados y, en un segundo apartado, aquellos analizados en las fases sólidas de los hormigones de bajo pH antes y tras la finalización del ensayo, que tuvo una duración de 14 meses.

#### **IV.6.1- Evolución de la composición química de los lixiviados procedentes de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas y de su conductividad hidráulica.**

Según diferentes agencias de gestión de residuos radioactivos [4, 12, 183], uno de los requisitos con los que deben cumplir los materiales de bajo pH en un AGP es presentar una conductividad hidráulica similar a la de la roca madre alojante donde se enmarque el repositorio. Aunque actualmente en España se ha fomentado la construcción de un almacén superficial de carácter temporal para los residuos radiactivos de alta actividad, a la hora de contemplar el concepto de AGP una de las opciones más aceptadas es su emplazamiento en formaciones graníticas [1, 4]. Estas formaciones rocosas presentan una conductividad hidráulica ( $k$ ) del orden de  $1 \times 10^{-10}$  m/s. Por ello, este ha sido el valor considerado como requisito a cumplir en el presente trabajo por los hormigones de bajo pH elaborados.

La conductividad hidráulica de cada uno de los hormigones evaluados, con cada tipo de agente lixivante, se calculó a partir de la cantidad de lixiviado periódicamente recogida. Por ello, en la figura IV.6-1 se muestra el volumen acumulado de lixiviado (en ml) recogido en cada uno de los materiales ensayados y en la figura IV.6-2 se muestra la evolución de la conductividad hidráulica en cada uno de los hormigones de bajo pH

analizados para cada uno de los dos agentes lixiviantes. En ambas figuras, los valores presentados se corresponden con los valores medios obtenidos en las muestras ensayadas.

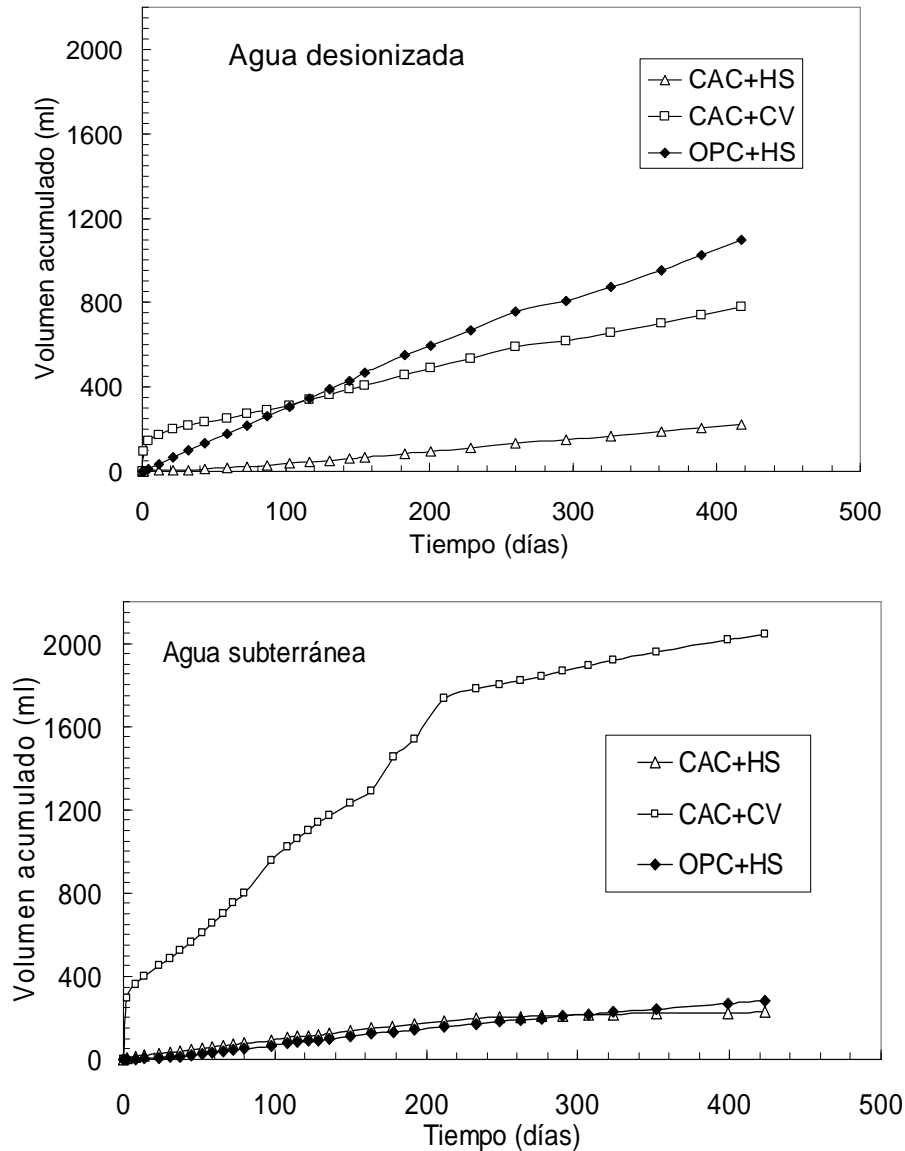


Figura IV.6-1. Volumen acumulado de lixiviante en los hormigones de bajo pH empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente agresivo.

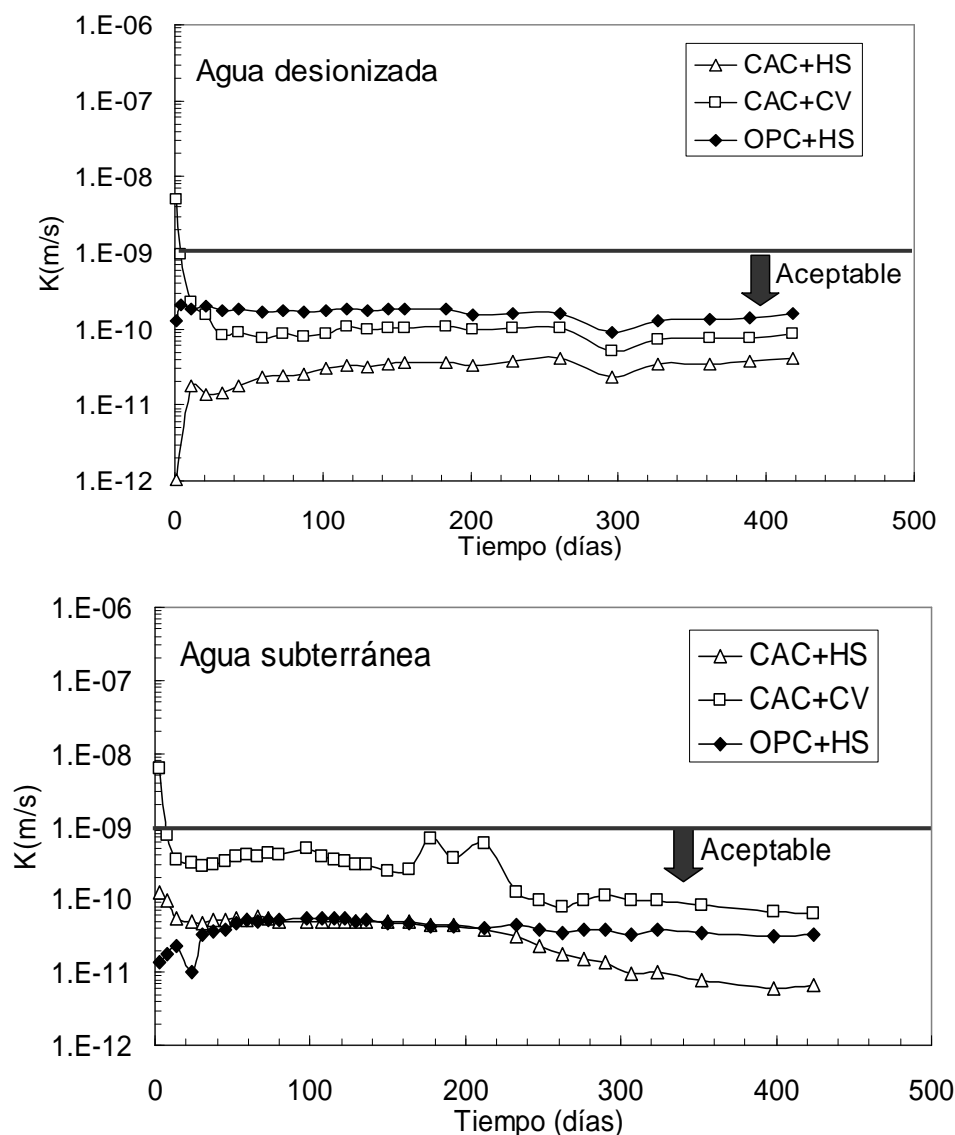


Figura IV.6-2. Evolución de la conductividad hidráulica en los hormigones de bajo pH empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente lixiviante.

La primera observación a extraer es que queda patente que la conductividad hidráulica de un material es dependiente, no sólo de la microestructura del material (porosidad, etc.), sino también del agente lixiviante empleado. Excepto en el hormigón basado en CAC con CV, la conductividad hidráulica de los hormigones de bajo pH es mayor empleando agua desionizada como agente lixiviante, si bien en todos los casos presentan una conductividad hidráulica dentro del rango aceptable para ser empleados en una formación granítica. El hecho de que el hormigón CAC+CV tenga mayor conductividad hidráulica al emplear agua granítica se debe a que este agente lixiviante va a promover en este material cambios que implican incluso la formación de nuevos

compuestos de sulfoaluminatos, como se expone más adelante, por lo que sufrirá una mayor degradación que con el agua desionizada.

Es también bastante significativo que, en los casos evaluados y durante el período de tiempo analizado, los valores de  $k$  determinados se mantienen bastante estables en cada uno de los casos, sobre todo al emplear agua desionizada donde no hay prácticamente variación en el valor de conductividad obtenido para cada hormigón durante los 14 meses de ensayo, exceptuando los primeros diez días de ensayo, lo cual puede estar asociado al proceso de puesta en marcha. Sin embargo, es cierto que la estabilidad en el valor medido se obtiene rápidamente.

Al emplear el agua subterránea de la formación geológica de Äspö, en cambio, sí parece producirse una disminución progresiva del valor de conductividad hidráulica en los hormigones basados en CAC, mientras que se mantiene muy estable en el fabricado con la formulación B-40HS. Esto podría estar asociado a que en los hormigones basados en CAC, el agua subterránea empleada esté produciendo un pequeño arrastre de partículas que vayan colapsando algunos de los poros del material o se generen procesos de lixiviación iniciales en el hormigón que con el tiempo precipitarán en algún compuesto y se estabiliza, disminuyendo de este modo el valor de conductividad hidráulica obtenido.

Por ello, a la vista de los resultados obtenidos parece que, cuando se pretenda determinar la conductividad hidráulica de un material de bajo pH, en el ensayo se deberá utilizar el agente lixivante real y, para obtener valores fiables, habrá que considerar los primeros 100-150 días de ensayo. Sin embargo, dado que en el presente estudio se pretendía evaluar no sólo la conductividad hidráulica de los hormigones de bajo pH sino su durabilidad frente a los procesos de lixiviación, este se alargó hasta los 14 meses.

Esta importante estabilidad mostrada por los hormigones de bajo pH desarrollados, en principio, hablaría de una buena resistencia de los mismos frente al ataque de aguas subterráneas puesto que, a priori, si el paso continuo de lixivante estuviera generando procesos de degradación en los hormigones de bajo pH, cabría esperar que estas degradaciones estuvieran asociadas a modificaciones (fundamentalmente aumentos) en

los valores de  $k$  obtenidos (debido a procesos de disolución de fases), aunque es cierto que la precipitación de fases sólidas secundarias produciría una disminución de la conductividad hidráulica por obturación de poros.

Pero además de la conductividad hidráulica, en los lixiviados obtenidos periódicamente durante el ensayo, se ha ido determinando el valor de pH así como su composición química. En la figura IV.6-3 se presenta la evolución del pH de los lixiviados obtenidos en cada uno de los hormigones de bajo pH para cada agente lixivante. Del mismo modo que en las figuras anteriores, los valores presentados se corresponden con valores medios de dos probetas.

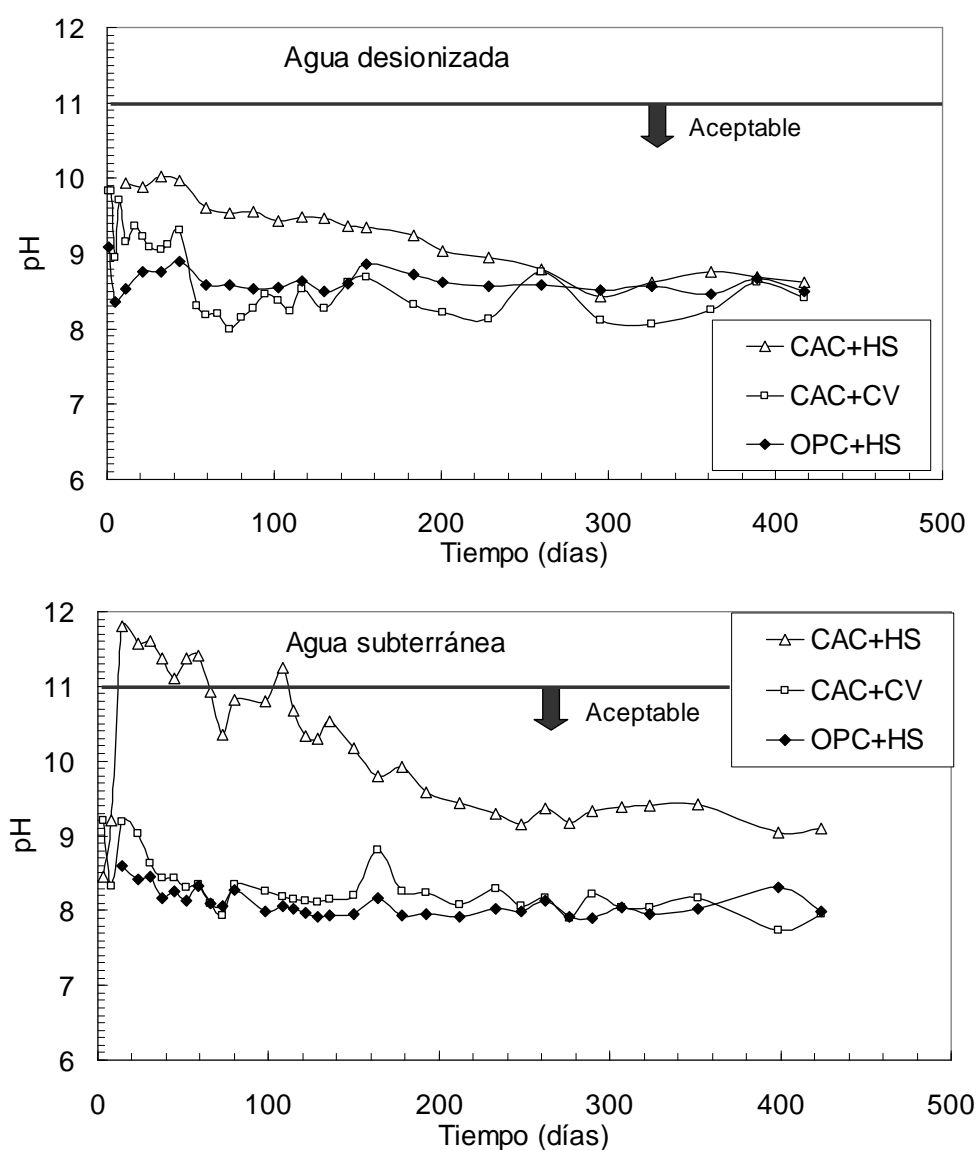


Figura IV.6-3. Evolución del pH de los lixiviados de los hormigones de bajo pH empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente lixivante.

En este caso también se detecta que el pH de los lixiviados depende del lixiviante empleado y del tipo de material, si bien la evolución de los valores medidos a lo largo del ensayo es bastante estable. Destaca que, mientras en el hormigón basado en OPC con HS (B-40HS) y el basado en CAC con CV (A-30CV), los valores de pH obtenidos son bastante estables a lo largo de toda la duración del ensayo, con una bajada inicial poco acusada, en el caso del hormigón basado en la formulación 70%CAC+30%HS (A-30HS) se observan unos valores de pH superiores al inicio del ensayo con ambos lixiviantes, mostrando una progresiva disminución hasta alcanzar valores estables tras los 150-200 días de ensayo, aproximadamente, siendo este efecto mucho más acusado en el caso del empleo de agua granítica. Estas bajadas iniciales de pH pueden ir asociadas a la lixiviación de compuestos alcalinos.

Es importante que, en todos los casos, una vez alcanzada la estabilidad (y en la mayoría desde el inicio del ensayo), los valores de pH medidos en los lixiviados están muy por debajo del valor de 11, por lo que es evidente que con los hormigones de bajo pH desarrollados en este estudio, no se genera la pluma alcalina típica de los hormigones convencionales basados en OPC y que causaría la degradación de la capa de bentonita [13-17], cumpliendo así el principal objetivo para cuya consecución han sido diseñados.

#### *Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón A-30HS.*

Además del pH, en los lixiviados obtenidos también se ha analizado periódicamente la composición química de los mismos y se detectan diferencias en función de la formulación base cemento empleada y del agente lixiviante. Cabe mencionar que, a efectos de lixiviación, se pueden considerar inertes los áridos y las adiciones minerales (HS y CV) [190] y activos los anhidros y los hidratos, por lo que las variaciones observadas en la composición química de los lixiviados, estarán asociadas a modificaciones en estas fases. Primeramente, en los gráficos de la figura IV.6-4 se muestra la composición química de los lixiviados obtenidos en el hormigón fabricado empleando CAC y HS (A-30HS), tras el paso del agua desionizada y del agua granítica. En el caso de los lixiviados procedentes del paso de agua granítica, en la figura se muestra el contenido en cada ión, restando al valor medido en el lixiviado ( $I_l$ ) el contenido propio del agua granítica empleada ( $I_{ag}$ ). Tanto en esta figura como en las

figuras IV.6-5 y IV.6-6, los valores presentados hacen referencia al valor medio obtenido con las dos muestras de hormigón ensayadas en cada caso. En las tres figuras se detectan subidas y bajadas importantes en el contenido de diferentes iones, lo que hace suponer procesos de disolución de diferentes fases de la matriz de cemento del hormigón y de precipitación de nuevos compuestos.

Ateniendo a los resultados de los lixiviados del hormigón A-30HS (ver figura IV.6-4), si bien se aprecian ciertas similitudes independientemente del agua utilizada, varios de los iones analizados tienen un comportamiento diferente en función de la misma. Los iones con un comportamiento similar son los alcalinos, el aluminio y el silicio. En el caso de los álcalis, se observa un “lavado” o liberación de estos iones con ambos tipos de agua, siendo más significativa la liberación de iones  $\text{Na}^+$  en los dos casos. Esta liberación de iones alcalinos, muy significativa durante los primeros días del ensayo, se correlaciona con la bajada progresiva de pH observada en los lixiviados de este hormigón. Por lo tanto, si bien, como se ha comentado en apartados anteriores, las matrices C-A-S-H de estos cementos retienen álcalis, estos parecen ser fácilmente liberados con el paso continuo de agua, lo cual es típico de fases alcalinas. En el caso del aluminio, con los dos tipos de agua antes de los doscientos días se produce una cierta liberación, siendo de mayor magnitud en el caso del hormigón atacado por agua granítica de Äspö y muy poco significativa en el caso de emplear agua desionizada, y tras este período el contenido de iones aluminio de los lixiviados es inapreciable. Por otro lado, el contenido en iones silicio en los lixiviados es mínimo, casi nulo, durante todo el período de estudio. Esto parece indicar que las matrices C-A-S-H formadas en cementos binarios compuestos por CAC y humo de sílice, son bastante resistentes al ataque por aguas subterráneas, mientras que existirán ciertas fases aluminosas, que podrían ser los geles de óxido de aluminio formados en este tipo de cementos, más fácilmente lixiviables. Además, es curioso el hecho de que, independientemente del agente lixiviante, se generan dos procesos de liberación de iones aluminio en distintos períodos del estudio, lo cual puede ir asociado a procesos de disolución/precipitación de distintas fases alumínicas.

Los iones que muestran un comportamiento diferente en base al lixiviante empleado son el calcio, el magnesio y los sulfatos, lo cual está íntimamente ligado al elevado contenido que presenta el agua granítica de Äspö en estas tres fases iónicas (ver tabla



III.2-1), sobre todo comparado con el del agua desionizada. Mientras que empleando agua desionizada se observa una liberación de iones calcio de pequeña magnitud (valores máximos medidos inferiores a 40mg/l) tras 150 días de ensayo, en el caso del empleo de agua granítica, hay una carencia de estos iones en los lixiviados con respecto al contenido propio del agua. Por lo tanto, podría pensarse que en el primer caso se estará produciendo una descalcificación de las matrices C-A-S-H, mientras que al emplear agua granítica con elevado contenido en calcio lo que se genera es una retención del mismo que podrá ir asociada a procesos de hidratación secundaria (por ser posterior a la hidratación inicial del cemento y estar asociada al paso del agua) o a la formación de fases carbonatadas. Lógicamente, estas hipótesis deben ser contrastadas con los resultados obtenidos al analizar las fases sólidas tras los 14 meses de ensayo. Hay que indicar, eso sí, que la ligera liberación de iones calcio asociada al empleo de agua desionizada coincide con la obtenida en estudios previos en hormigones basados en CAC sin adiciones minerales atacados por agua granítica, pero con un contenido muy bajo en iones calcio (34 mg/l) [35]. Por tanto, parece que el contenido en calcio propio del agente lixivante va a jugar un papel fundamental en la estabilidad de estos materiales.

En el caso de los iones sulfato, se produce un fenómeno parecido al señalado para los iones calcio. Mientras que al emplear agua desionizada existe una liberación continua de estos iones casi hasta el final del período de estudio, al emplear agua granítica (con alto contenido en sulfatos) se debe generar una pequeña retención de estos iones en las matrices cementíceas formadas, o incluso la formación de fases sulfo-cálcico-aluminosas, puesto que el contenido medido en los lixiviados recogidos es inferior al del propio agua, sobre todo durante los primeros días de ensayo. Por último decir que, mientras al emplear agua desionizada no es de extrañar que no se detecte magnesio en los lixiviados, al emplear el agua granítica con un contenido propio de magnesio elevado (78.2 mg/l), se obtienen valores inferiores a 0.7 mg/l en todos los casos, indicativo de que se está produciendo una retención de estos iones en las matrices hidratadas del material.

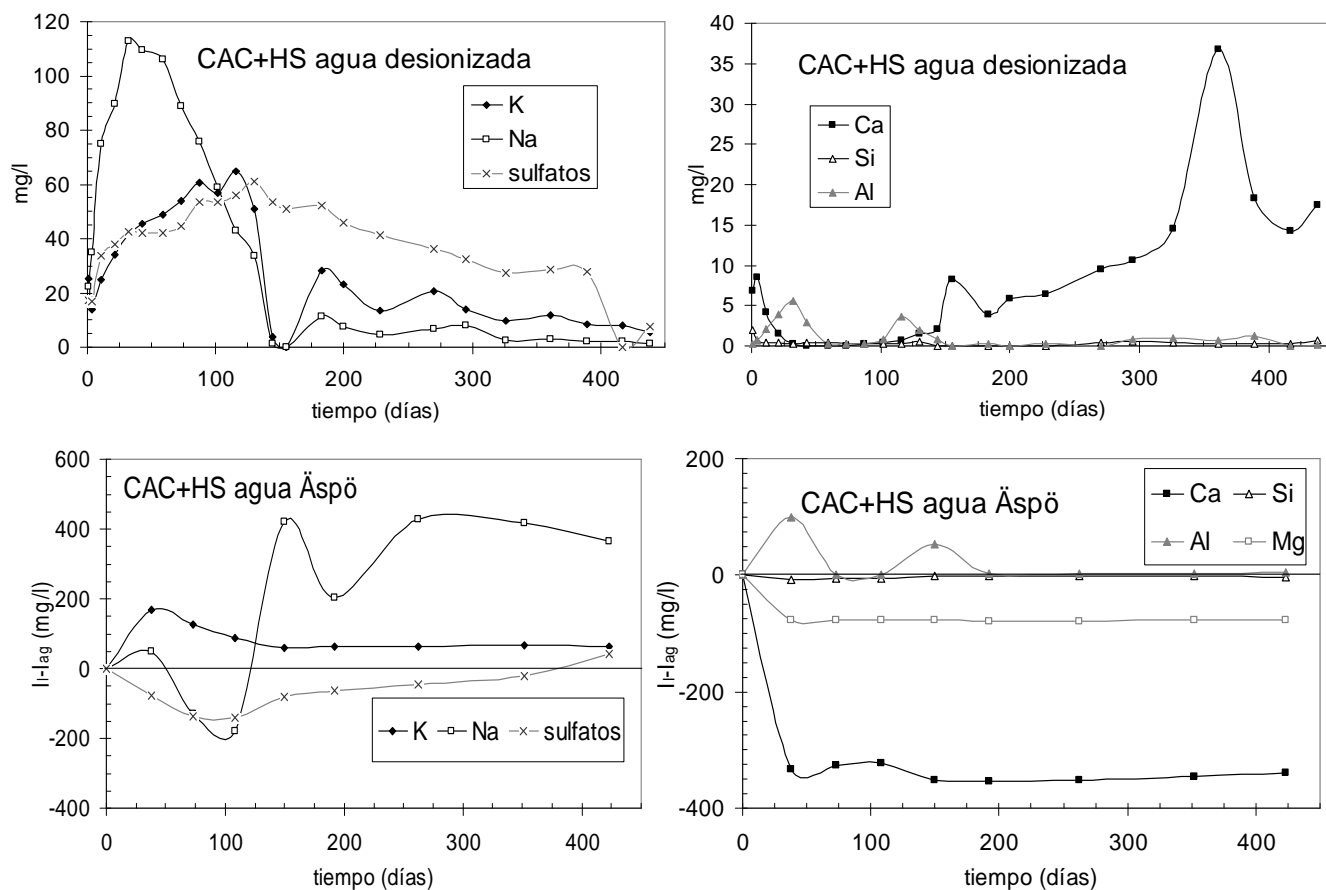


Figura IV.6-4. Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón basado en 70%CAC+30%HS empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente lixivante.  $I_l$ = contenido del lixiviado;  $I_{ag}$ = contenido propio del agua granítica de Äspö empleada.

#### Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón A-30CV.

En los gráficos de la figura IV.6-5 se presenta la composición química de los lixiviados obtenidos en el hormigón fabricado empleando CAC y cenizas volantes (A-30CV), tras el paso del agua desionizada y del agua granítica. Como en el caso anterior, en los lixiviados procedentes del paso de agua granítica, en la figura está representado el contenido en cada ión resultante de sustraer al valor medido en el lixiviado ( $I_l$ ) el contenido propio del agua granítica empleada ( $I_{ag}$ ).

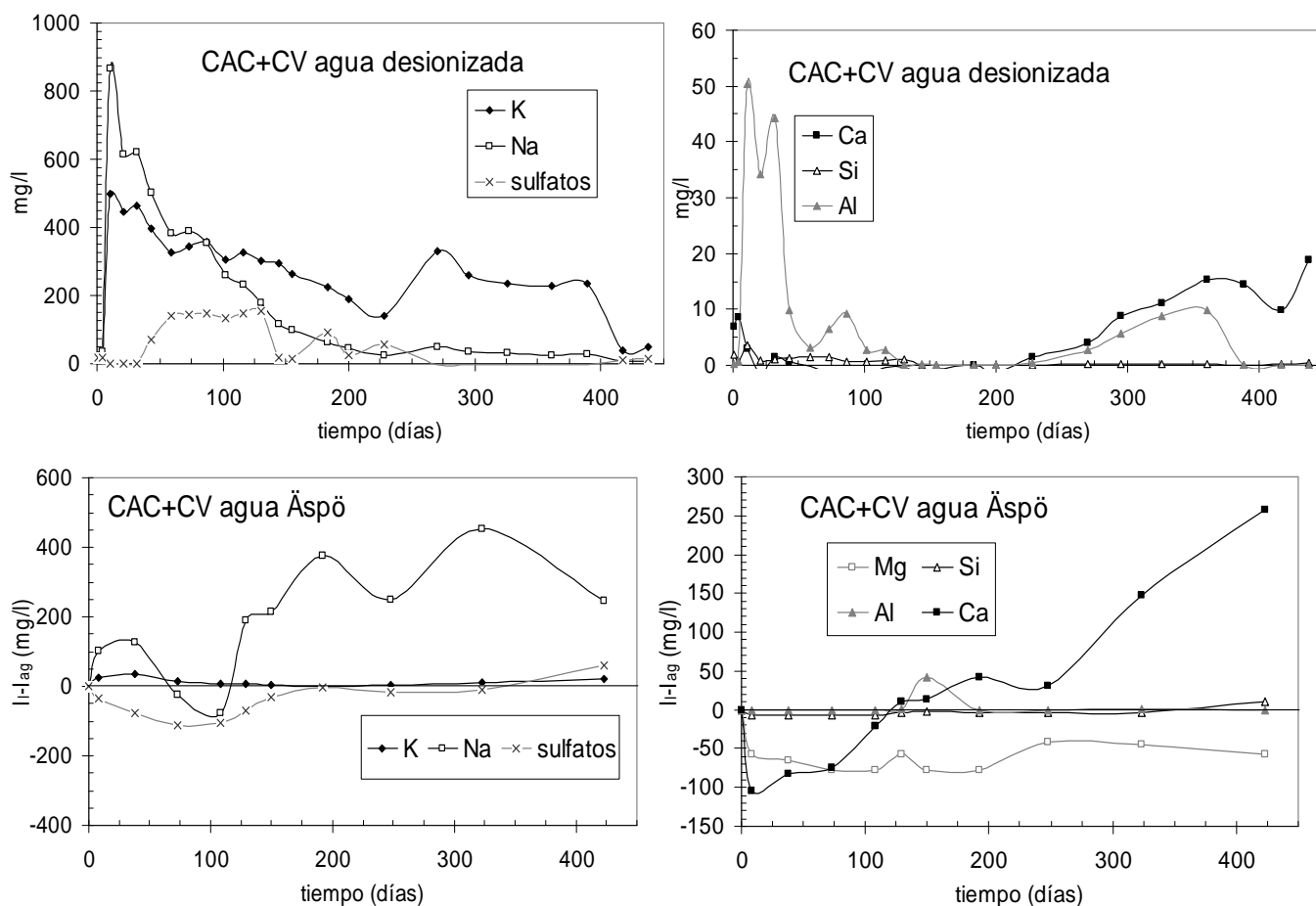


Figura IV.6-5. Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón basado en 70%CAC+30%CV empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente lixivante.  $I_l$ = contenido del lixiviado;  $I_{ag}$ = contenido propio del agua granítica de Äspö empleada.

Al analizar la composición química de estos lixiviados se aprecia un comportamiento bastante similar al observado en el hormigón con CAC y HS (A-30HS), lo cual es lógico dado que la pasta de cemento de ambos hormigones está compuesta fundamentalmente por matrices de aluminosilicatos cálcicos hidratados. Sin embargo, tal y como se señaló en la sección IV.3.1, los productos de hidratación de las muestras binarias de CAC con CV son, aunque similares, ligeramente diferentes de los hidratos formados al incluir humo de sílice, destacando, según los microanálisis EDX llevados a cabo, la menor inclusión de sílice en las matrices C-A-S-H y la menor formación de strätlingita. De ahí que los resultados obtenidos en los lixiviados del hormigón A-30CV presentan muchas similitudes con los del hormigón A-30HS, difiriendo únicamente en el comportamiento observado para el ión calcio, aunque los contenidos medidos para cada ión varían respecto a los analizados en el caso anterior.

Independientemente del agua empleada, se observa una liberación de iones alcalinos. Con el agua desionizada, se aprecia una liberación de ambos álcalis desde el inicio, siendo inicialmente más significativa la liberación de iones  $\text{Na}^+$ . Sin embargo, transcurridos 200 días, el contenido en sodio de los lixiviados es muy bajo, mientras que se mantiene una importante liberación de iones potasio casi hasta el final del ensayo. Esta liberación de iones alcalinos es mucho más significativa que en el hormigón con humo de sílice, lo cual puede ser debido a que las cenizas volantes incluyen más porcentaje de álcalis a la formulación base cemento, por lo que es mayor la cantidad de álcalis disponibles para ser “lavados” o liberados con el paso continuo de agua. Al emplear el agua granítica de Äspö, aunque sigue existiendo una importante liberación de iones  $\text{Na}^+$ , la de iones  $\text{K}^+$  se ve bastante mermada.

En el caso del aluminio, también se producen aumentos puntuales en el contenido de este ión en los lixiviados recogidos con cualquiera de los dos tipos de agua, tal y como ocurría con el anterior hormigón y, del mismo modo, el contenido en iones silicio es prácticamente nulo en los dos tipos de lixiviados durante todo el período de estudio. Por tanto, la apreciación realizada en el caso del hormigón con HS es válida también para el hormigón A-30CV: las matrices C-A-S-H formadas en cementos binarios compuestos por CAC y cenizas volantes parecen resistentes al ataque por aguas subterráneas, mientras que existirán ciertas fases aluminosas más fácilmente lixiviables, si bien la magnitud del fenómeno será función del tiempo de ataque transcurrido y del agente lixiviante existente.

También presentan similitudes con el hormigón A-30HS los comportamientos apreciados en los iones sulfatos y magnesio. En el caso de los iones sulfato, al emplear agua desionizada se produce una liberación inicial continua de estos iones, de mayor magnitud que la observada en el hormigón con HS, hasta los 300 días de ensayo, mientras que al utilizar el agua granítica de Äspö el contenido en sulfatos medido en los lixiviados recogidos es inferior al del propio agua, sobre todo durante los primeros días de ensayo, lo que indicaría una retención de estos iones en las matrices C-A-S-H presentes o la formación de sulfoaluminatos cálcicos. En cuanto al magnesio, mientras que al emplear agua desionizada no se detecta en los lixiviados, al emplear el agua granítica con un contenido propio elevado en este ión, existe una disminución del

contenido medido con respecto al obtenido en el agua granítica, corroborando la idea de que en las matrices C-A-S-H formadas en los cementos de bajo pH basados en CAC, se puede producir una retención de magnesio.

Por último, mientras en el hormigón basado en CAC con humo de sílice el comportamiento del ión calcio era diferente en base al lixiviante empleado, en el hormigón con cenizas volantes su pauta de contenido en los lixiviados es muy similar con ambos tipos de agua, diferenciándose ligeramente al inicio del ensayo. Empleando agua desionizada, tal y como ocurría en el hormigón A-30HS, transcurridos 200 días se observa una liberación de iones calcio de pequeña magnitud que va aumentando progresivamente con el tiempo de ensayo. En el caso del empleo de agua granítica, también hay una liberación progresiva de iones calcio tras los primeros 150 días, de mayor envergadura que la generada con el agua desionizada, pero hasta ese momento existe una carencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en los lixiviados con respecto al contenido propio del agua, indicativa de una retención del mismo. Por lo tanto, parece que en el hormigón basado en CAC+CV, con ambos lixiviantes se irá produciendo una descalcificación de las matrices C-A-S-H, si bien al emplear agua granítica, dado el elevado contenido en calcio que presenta el propio agua, en los períodos iniciales del ataque se genera una retención del mismo que puede estar asociada a procesos de hidratación secundaria o a la formación de fases carbonatadas. Puesto que la retención inicial de iones calcio observada con el agua granítica es muy inferior a la medida en los lixiviados del hormigón A-30HS, parece claro que ambos fenómenos serán de menor importancia y, seguramente prevalezcan los procesos de hidratación secundaria puesto que la formación de fases carbonatadas precisaría en principio de mayor cantidad de calcio. Por consiguiente, dado que tanto con agua desionizada como con agua granítica, en el hormigón fabricado a partir de la formulación 70%CAC+30%CV parecen generarse procesos de descalcificación de las matrices C-A-S-H formadas, se puede sospechar que estas matrices pueden ser algo menos resistentes o estables frente al ataque de aguas subterráneas que las de silicoaluminatos cálcicos hidratados del hormigón basado en la formulación 70%CAC+30%HS.

### Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón B-40HS.

Por último, en la figura IV.6-6 se muestra la evolución de la composición química de los lixiviados obtenidos en el hormigón fabricado empleando OPC y humo de sílice (B-40HS), tras el ataque del agua desionizada y del agua granítica. Tal y como se ha mencionado en los dos hormigones anteriores, en las figuras que muestran los lixiviados procedentes del paso de agua granítica, para cada ión se ha representado el contenido resultante de sustraer el contenido propio del agua granítica empleada ( $I_{ag}$ ) al valor medido en el lixiviado ( $I_l$ ).

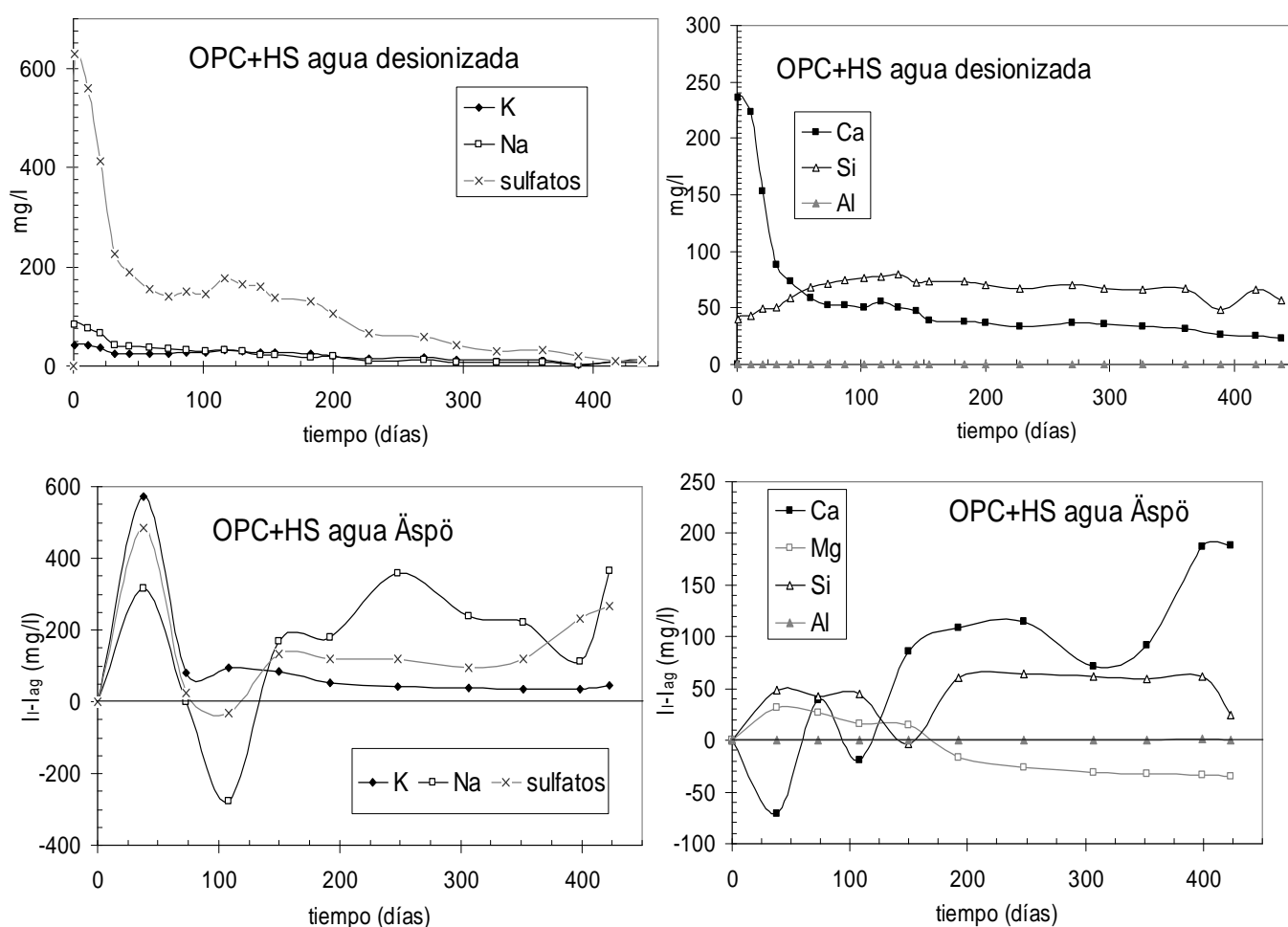


Figura IV.6-6. Evolución de la composición química de los lixiviados del hormigón basado en 60%OPC+40%HS empleando agua desionizada (arriba) o agua subterránea (abajo) como agente lixivianante.  $I_l$ = contenido del lixiviado;  $I_{ag}$ = contenido propio del agua granítica de Äspö empleada.

De nuevo, tal y como ocurre con los hormigones basados en CAC, los lixiviados del hormigón de OPC con humo de sílice muestran diferencias en la evolución de su composición química en función del agente lixivante empleado, si bien ciertos iones se comportan del mismo modo en ambos casos.

Con independencia del agua empleada, se observa una liberación de iones alcalinos, siendo más significativa al emplear el agua granítica. Eso sí, en ambos casos parece tratarse de una liberación progresiva de mayor importancia al inicio del ensayo, lo que concuerda con la ligera bajada de pH detectada en este período (ver figura IV.6-3). Esta observación es más evidente en el caso del hormigón B-40HS atacado por agua desionizada donde, transcurridos 200 días, el contenido en álcalis de los lixiviados es bastante bajo (<20mg/l). Por el contrario, al utilizar agua granítica, si bien el ión potasio sufre un comportamiento similar en los lixiviados (con valores inferiores a 40mg/l tras 250 días de ensayo), se mantiene una importante liberación de iones sodio hasta el final, midiéndose valores por encima de los 200mg/l. Estos fenómenos son muy similares a los observados en el caso de los hormigones de bajo pH basados en cemento de aluminato de calcio, con la diferencia de que al emplear agua desionizada el contenido de álcalis lixiviados en el hormigón basado en OPC es muy inferior, lo que irá asociado a su menor contenido en fases alcalinas. Además, el hecho de que en los tres hormigones de bajo pH empleados, en general, la liberación de iones  $\text{Na}^+$  sea superior a la de iones  $\text{K}^+$ , puede estar hablando de que tanto las matrices C-A-S-H formadas en los hormigones de bajo pH basados en CAC, como los geles C-S-H (incluso C-A-S-H) con baja relación C/S formados en los hormigones de bajo pH basados en OPC, retienen iones potasio de un modo más efectivo que iones sodio. De hecho, la efectividad de la retención de iones  $\text{K}^+$  presentes en el fluido de los poros de pastas de cemento por los geles C-S-H con baja relación C/S ha sido postulada por *Glasser y Marr* [32] y, el presente estudio de lixiviación corrobora la eficacia de este fenómeno en el caso de hormigones atacados por aguas subterráneas, postulándolo también para el caso de las formulaciones base cemento de bajo pH basadas en CAC. Evidentemente, no se puede hablar de un proceso de retención de álcalis irreversible, pero parece que en el caso de los iones potasio, la retención de los mismos en las matrices hidratadas de los cementos de bajo pH es bastante estable.

En el caso de los iones sulfato, el comportamiento difiere del mostrado por los hormigones basados en CAC, pues en este caso, con ambos tipos de agente lixivante se produce una importante liberación inicial de estos iones, que se mantiene prácticamente durante todo el período de estudio aunque aminorando su importancia, sobre todo en el hormigón atacado por agua desionizada. Lo cierto es que esta liberación de sulfatos en los lixiviados del hormigón basado en OPC es esperada dado que, ya en la sección IV.2.3 (ver tabla IV.2-2), se determinó que la concentración de iones sulfato en la solución de los poros de los cementos de bajo pH basados en OPC era muy elevada, más de un orden de magnitud superior a la medida en un cemento OPC convencional.

Otro ión que muestra contenidos en los lixiviados diferentes a los mostrados en los hormigones basados en CAC, es el silicio. Mientras en aquellos el contenido en silicio era prácticamente nulo en los lixiviados recogidos, en el hormigón de bajo pH basado en OPC se muestra una liberación continua y constante a lo largo de todo el período analizado, con valores medidos en los lixiviados de unos 50mg/l. Esta lixiviación de iones silicio, como se verá posteriormente, puede ir asociada a procesos de disolución de los anhídros del cemento [118].

Finalmente, merecen ser mencionadas a la vez las evoluciones de los contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Hay que destacar que con ambos agentes lixiviantes se produce una liberación de iones calcio, que estará asociada a una descalcificación de los geles C-S-H formados (como se determinará en la siguiente sección). Sin embargo, mientras al emplear agua desionizada esta descalcificación es muy significativa al inicio del ensayo, pero va perdiendo intensidad al avanzar el tiempo, al emplear el agua granítica los contenidos de calcio medidos en los lixiviados (y restando el valor propio del agua empleada) van siendo cada vez superiores. Pero, además, ocurre un fenómeno curioso en este caso (hormigón B-40HS atacado por agua granítica) y es que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  muestran un comportamiento totalmente opuesto. Al inicio del ensayo parece existir una retención de iones calcio (que estará asociada a procesos de hidratación secundaria o a la formación de fases carbonatadas), pero, transcurridos 100 días, empieza a generarse la liberación de estos iones. Sin embargo, con el magnesio ocurre exactamente lo contrario. Hasta los primeros 100 días hay un aumento del contenido en magnesio en los lixiviados y, tras este período, empieza a haber una carencia de los mismos que, como se ha comentado en el caso de los hormigones basados en CAC (donde también se



apreciaba esta retención de iones  $Mg^{2+}$ ), es indicativo de que se está produciendo una retención de estos iones en las matrices hidratadas del material, hipótesis que se corrobora en la siguiente sección.

Cabe mencionar que la lixiviación de iones calcio y de sulfatos detectada en el hormigón basado en OPC, coincide con la mostrada en estudios de otros autores en pastas de cemento de bajo pH atacadas por agua ultrapura [124, 125] o por agua salina simulada artificialmente [124]. Sin embargo, es la primera vez que se analiza en hormigones (no pastas de cemento) y, además, atacados por agua subterránea real. Una prueba de la importancia de emplear el agua subterránea real al hacer este tipo de estudios (a parte de las diferencias encontradas al comparar con el agua desionizada) emerge al comparar los resultados obtenidos con el agua granítica empleada en este estudio (con características de agua salina), con los presentados por *Yamamoto et al.* [124] para el agua salina simulada. Mientras ellos postulaban que la lixiviación de  $Ca^{2+}$  en agua salina simulada era superior a la obtenida con agua ultrapura y que ocurría lo contrario con el Si, en este estudio se ha comprobado que la lixiviación de Si es prácticamente idéntica en ambos casos y, considerando el calcio, no es que la lixiviación sea superior en agua salina, sino que al emplear agua desionizada es mucho más rápida al inicio, y posteriormente va perdiendo intensidad. También se puede decir que estos procesos de descalcificación observados en los hormigones de bajo pH parecen de magnitud similar o inferior a los ocurridos en hormigones convencionales [35, 118].

Un último aspecto a considerar en la composición química de los lixiviados de los tres hormigones evaluados, es el referente a la elevada presencia de cloruros que tiene el agua granítica empleada. Primero de todo, no hay que olvidar que mientras en el sur de Europa lo lógico es tener aguas subterráneas poco salinas, en el norte no es extraño encontrar aguas subterráneas con elevada salinidad [4], entre las que está la empleada en el presente estudio, que procede de Suecia. Además, el uso de este tipo de agua viene justificado si se tiene en cuenta que los primeros AGP que se construirán en Europa, precisamente será en los países escandinavos (de hecho, en Finlandia ya existe un AGP en construcción en Olkiluloto), donde además se emplearán los materiales de bajo pH evaluados en esta tesis. Por lo tanto, parece necesario ver cómo responderán este tipo de materiales ante el ataque de este tipo de aguas subterráneas. Por ello, en la figura IV.6-7

se muestra la evolución del contenido en cloruros en los lixiviados recogidos en los tres hormigones al emplear el agua de Äspö como agente lixivante. En esta figura, los valores de concentración de cloruros representados son el resultado de sustraer al valor medido en el lixiviado ( $Cl_l$ ) el contenido propio en cloruros del agua granítica empleada ( $Cl_{ag}$ ).

Al observar la figura IV.6-7 es curiosa la existencia de un comportamiento similar en los tres hormigones. Al inicio del ensayo se aprecia que el contenido en cloruros del lixiviado es inferior al del agua empleada, lo que estará asociado a una retención de cloruros en las diferentes matrices hidratadas formadas. Posteriormente, en los hormigones B-40HS y A-30CV parece existir un deslavado de los mismos, mientras que el hormigón A-30HS muestra retención de cloruros hasta el final del ensayo. Obviamente, de estos resultados de los lixiviados se puede extraer que, si bien existirá una retención de iones cloruro en las matrices hidratadas de los tres hormigones analizados, esta será más significativa en el caso de los hormigones de bajo pH basados en CAC y, entre ellos, en el hormigón con humo de sílice.

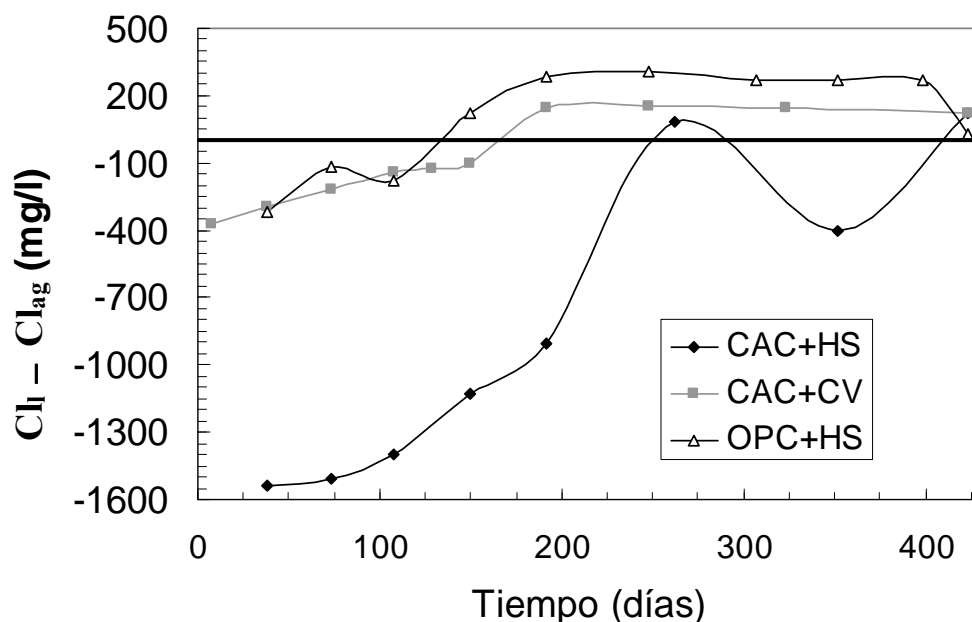


Figura IV.6-7. Evolución del contenido en cloruros de los lixiviados obtenidos para los tres hormigones al emplear agua subterránea como agente lixivante.  $Cl_l$ = contenido en cloruros del lixiviado;  $Cl_{ag}$ = contenido en cloruros propio del agua granítica de Äspö.

#### **IV.6.2- Modificaciones generadas en las fases sólidas de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas.**

Una vez finalizados los 14 meses de exposición continua al paso del agua por el seno del hormigón, se evaluaron las modificaciones generadas por cada agente lixiviante en las fases sólidas de los hormigones. Previamente al ataque del agua se analizaron las muestras de partida, las cuales se identifican añadiendo una R (referencia) al nombre del hormigón (A-30HS, A-30CV o B-40HS) para hacer referencia a que se trata de la muestra no atacada. A continuación se presentan los resultados microestructurales obtenidos en cada hormigón, previo a la realización del ensayo y una vez terminado, para ambos tipos de agua. En primer lugar, y siguiendo el mismo orden establecido al presentar la evolución de la composición química de los lixiviados, se presentan los resultados obtenidos en el hormigón basado en la formulación 70%CAC+30%HS (A-30HS), seguidamente los del hormigón 70%CAC+30%CV (A-30CV) y, por último, los de la formulación binaria basada en OPC, 60%OPC+40%HS (B-40HS). Cabe recordar que, una vez finalizado el ataque, las muestras de hormigón se cortaron en tres secciones de igual espesor, denominadas “superior”, “centro” e “inferior” en este documento, siendo la parte superior la que estaba en contacto directo con la entrada del agente lixiviante.

##### *Modificaciones generadas en las fases sólidas del hormigón de bajo pH basado en la formulación A-30HS (70%CAC+30%HS) sometido al paso de aguas agresivas.*

Primeramente, se presenta la microestructura del hormigón previo a ser atacado. El hormigón, tras 90 días de curado a 98%HR y 21°C, mostraba una porosidad total de 9.38% (ver tabla IV.6-1), presentando la siguiente distribución de tamaños de poro: 37.9% inferiores a 0.05µm, 46.1% entre 0.05 y 1 µm, 9.05% entre 1 y 10 µm y 6.85% superiores a 10 µm. En la figura IV.6-8 se ha representado el volumen acumulado de poros en el hormigón A-30HS-R, expresado en ml/g, así como la distribución en función del tamaño de los poros. Se observa que la mayor parte de los poros de este hormigón se encuentran en tamaños de poros capilares comprendidos entre 0.04 y 0.2 µm, lo que indica una estructura porosa bastante refinada.

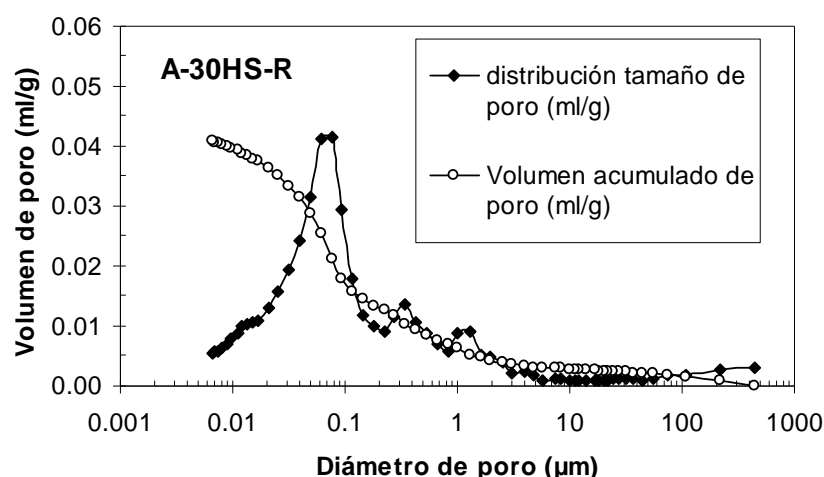


Figura IV.6-8. Volumen acumulado de poros y distribución del tamaño de poro del hormigón A-30HS-R (antes de ser atacado por el agua).

Mediante las imágenes BSEM tomadas con el microscopio electrónico de barrido, se observó un hormigón de buena textura, con buen aspecto, no muy poroso, con una apropiada distribución de áridos, con unas buenas interfases árido-pasta y sin microfisuras significativas, tal y como se puede comprobar en las imágenes expuestas en la figura IV.6-9. A lo largo de la pasta de hormigón se detectan fases anhidras de los componentes de la formulación base cemento (CAC y HS), es decir, tanto anhídros propios del CAC, como aglomerados de partículas de humo de sílice. Además, tal y como se ha observado en el estudio de la hidratación de las pastas de cemento de bajo pH basadas en CAC con HS, la pasta de este hormigón es básicamente una matriz de aluminosilicatos cálcicos hidratados, de estequiometría variable que, en base a los diferentes EDX llevados a cabo, se puede decir que tienen un porcentaje de CaO entre el 10 y el 25%, un porcentaje de  $Al_2O_3$  entre el 25 y el 35%, y un porcentaje de  $SiO_2$  entre 35 y 50%, si bien el contenido en silicio puede estar sobreestimado dada la elevada cantidad de sílice sin reaccionar (del humo de sílice) presente en la muestra, y que es difícil de discriminar mediante el análisis EDX, pues toma valores en profundidad y se podría estar considerando silicio presente en pequeñas partículas de HS. Entre estos hidratos de aluminosilicatos cálcicos se detectan claramente placas de strätlingita, sobre todo cerca o rodeando los gránulos de humo de sílice, como se muestra en la imagen inferior izquierda de la figura IV.6-9. Todos estos aspectos, indican la buena calidad del hormigón ensayado, previo a ser atacado por el agua desionizada o por el agua granítica.

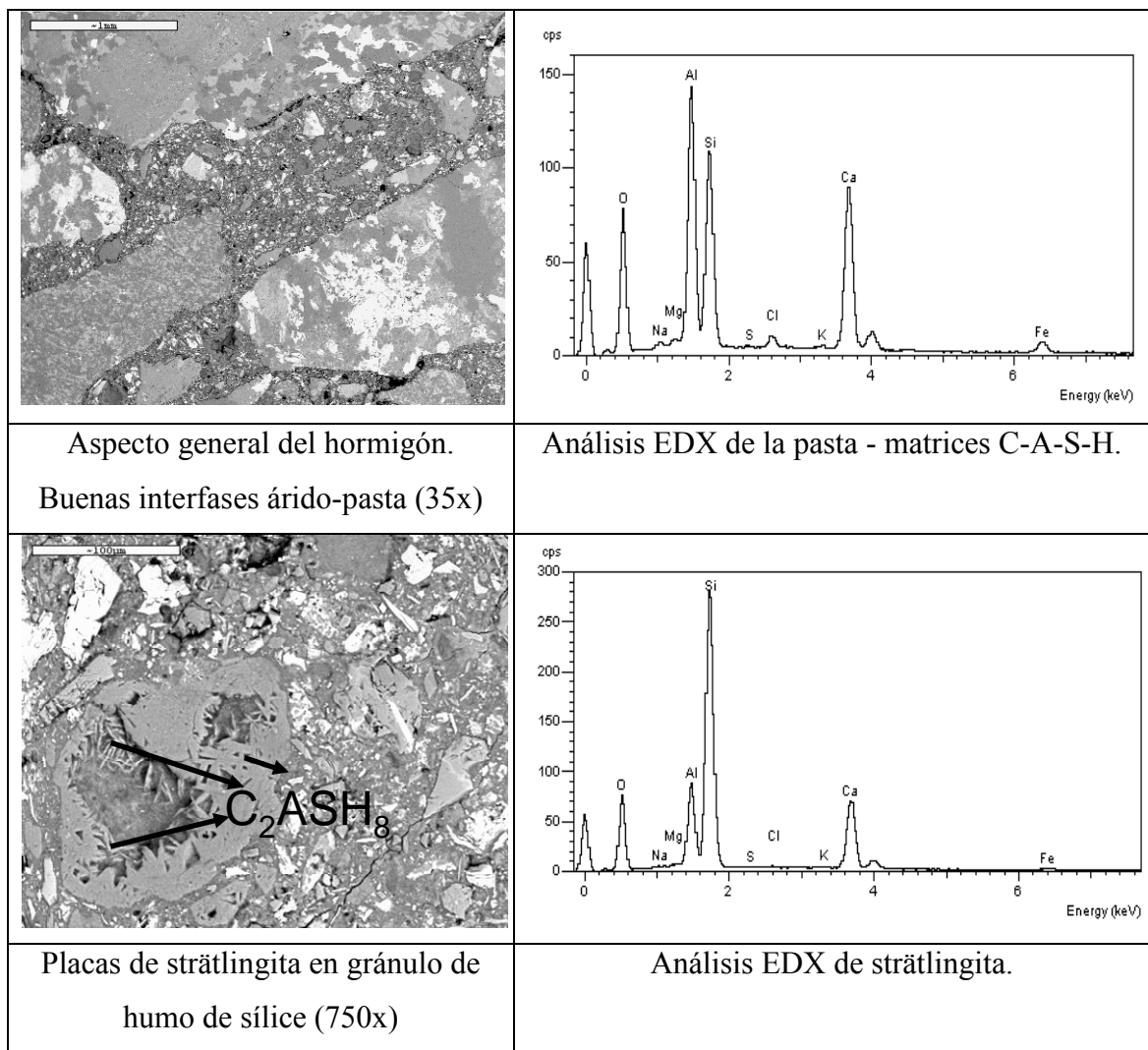


Figura IV.6-9. Imágenes BSEM y análisis EDX del hormigón A-30HS-R.

Una vez transcurridos los 14 meses de ensayo, se analizaron las modificaciones microestructurales generadas en las tres secciones en las que se cortó cada muestra de hormigón. En la figura IV.6-10 se ha representado el volumen acumulado de poros en cada una de las partes del hormigón atacado por el agua desionizada y la distribución en función del tamaño de los poros, comparándolo en ambos casos con los datos medidos en la muestra de referencia (no atacada). En la figura IV.6-11 se muestran los valores correspondientes a la muestra atacada por el agua granítica. Además, en la tabla IV.6-1 se presentan los valores de porosidad total obtenidos en cada una de las secciones de las muestras de hormigón estudiadas, así como la distribución porcentual del tamaño de los poros presentes en ellas (con respecto al total de material), comparándolos con aquellos obtenidos en el mismo hormigón no sometido al ataque de aguas agresivas.

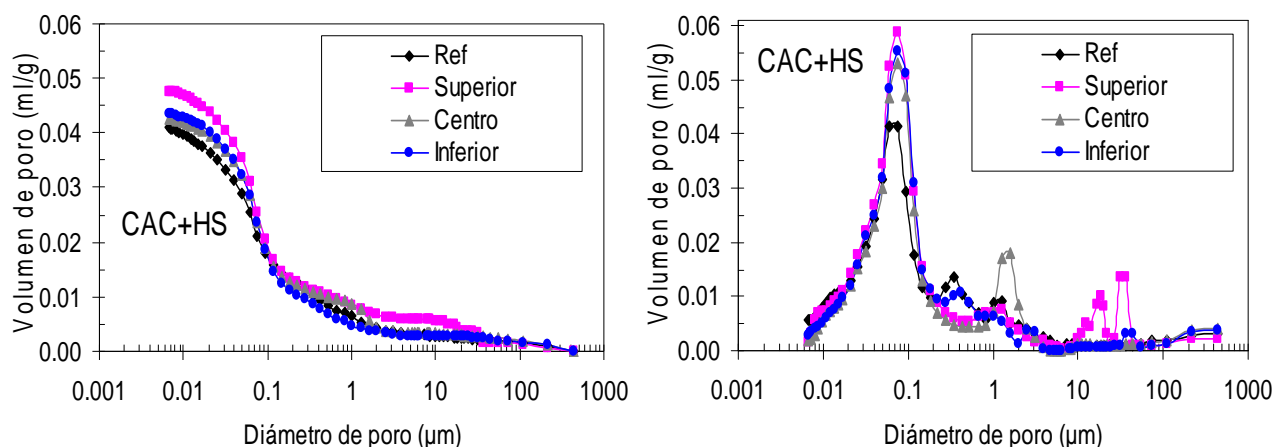


Figura IV.6-10. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón A-30HS tras el ataque de agua desionizada.

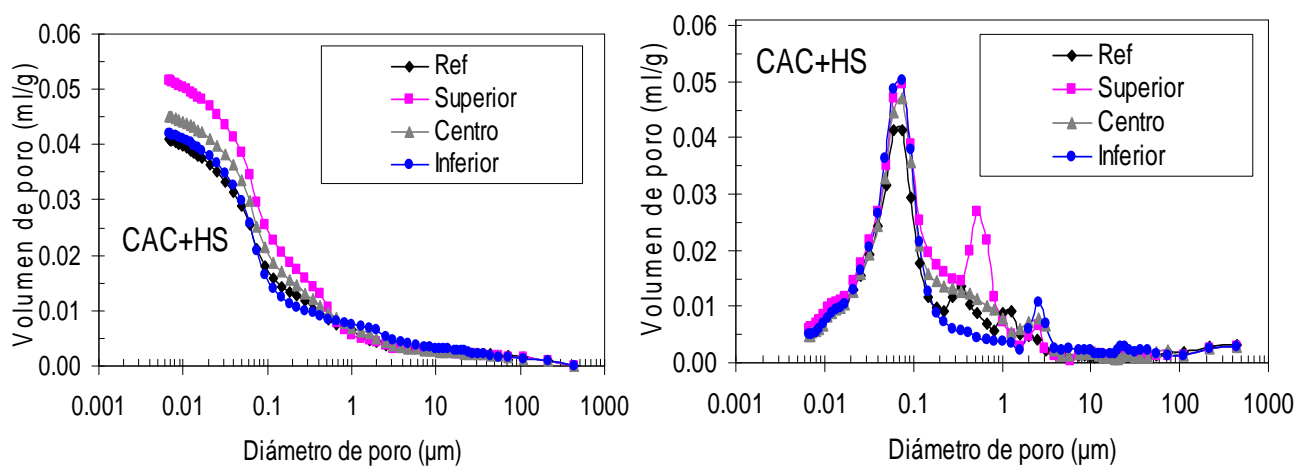


Figura IV.6-11. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón A-30HS tras el ataque de agua granítica.

Tabla IV.6-1. Porosidad total (%) y distribución del tamaño de poro (% de poros de cada tipo respecto al total de muestra) en los hormigones A-30HS atacados por aguas subterráneas.

Tipo de agua	Parte de la muestra	Porosidad total (%)	% Poros capilares >10μm	% Poros capilares 10-1μm	% Poros capilares 1-0.05μm	% Poros de gel <0.05μm
<b>Muestra original (Ref)</b>		9.38	0.64	0.85	4.33	3.56
<b>Desionizada</b>	<b>Superior</b>	10.8	1.29	0.63	5.14	3.74
	<b>Centro</b>	9.69	0.75	1.23	4.53	3.18
	<b>Inferior</b>	9.76	0.65	0.43	5.36	3.32
<b>Granítica</b>	<b>Superior</b>	11.6	0.58	0.70	6.47	3.85
	<b>Centro</b>	10.4	0.62	0.97	5.29	3.52
	<b>Inferior</b>	9.63	0.71	0.99	4.20	3.74

Observando las gráficas referentes al volumen de poro acumulado, así como los datos de porosidad total, se detecta claramente que ambos tipos de aguas generan un aumento del volumen de poros de la muestra, es decir, un aumento de la porosidad, siendo en ambos casos el aumento más significativo en la parte superior del hormigón, o sea, aquella que estaba en contacto directo con la entrada de agua. Por lo tanto, es evidente que el ataque de aguas subterráneas va a generar un ligero aumento de la porosidad del material y este aumento será progresivo. Además, se detecta que el aumento de la porosidad total es mayor con el agua granítica que con el agua desionizada. Este incremento en la porosidad total también ha sido previamente observado en hormigones basados en CAC sin inclusión de adiciones minerales, con aumentos porcentuales similares a los detectados en este estudio [35]. Por ello, se puede decir que, al menos en este aspecto, los hormigones de bajo pH basados en CAC no son menos resistentes al ataque de agua que aquellos sin adición mineral.

Considerando los valores de distribución de tamaño de poro, se pone de manifiesto que este aumento de la porosidad total se ve reflejado, sobre todo, en los poros con tamaños comprendidos entre 10 y 0.05 $\mu\text{m}$ , si bien en la partes superiores de ambas muestras de hormigón también se detecta un aumento de los poros de menor tamaño (y de los de mayor tamaño en la muestra atacada por agua desionizada). De este modo, parece evidente que el ataque de aguas subterráneas en estos hormigones de bajo pH basados en CAC con humo de sílice, va a promover un incremento en el volumen de poros capilares de entre 10 y 0.05 $\mu\text{m}$ . El no haber detectado cambios importantes en los poros de mayor tamaño, debe evidenciar que este ataque de agua no va a generar la formación de fisuras en el seno del hormigón, ya que un aumento de este tipo de poros iría asociado a la existencia de macrodefectos y fisuras.

La ausencia de macrodefectos o fisuras como consecuencia del ataque de agua, se comprobó en las observaciones llevadas a cabo empleando el microscopio electrónico, tal y como se aprecia en las imágenes expuestas en las figuras IV.6-12 y IV.6-13. Además de verificar la no generación de fisuras y macrodefectos, a lo largo de toda la muestra (es decir, en las tres secciones), se seguía visualizando un hormigón de buena textura, con buen aspecto y buenas interfases árido-pasta. Además, si bien en los datos de porosidad mostrados se detectó un aumento de la porosidad por el ataque de aguas

agresivas, dado que este aumento no era excesivamente significativo (del 2% en el peor de los casos) y estaba asociado a poros capilares, al microscopio electrónico no se aprecia que el hormigón sea mucho más poroso comparándolo con los estudios realizados antes del ensayo (A-30HS-R), si bien en el hormigón expuesto al paso del agua granítica sí se detectó más cantidad de microporos que en el hormigón atacado por agua desionizada. Lo que sí se evidenció en toda la muestra, con ambos tipos de agua, es una disminución de la cantidad de anhídros de cemento presentes, así como un aumento de las placas de strätlingita, lo que estaría asociado a procesos de hidratación secundaria, concordando con los datos evaluados al analizar los lixiviados obtenidos. De nuevo, la presencia de placas de strätlingita está muy focalizada junto a los gránulos sin reaccionar del humo de sílice, como se puede apreciar en las imágenes de las figuras IV.6-12 y IV.6-13, si bien también aparecen placas típicas de esta fase hidratada en otras zonas de la pasta del hormigón.

Hay que destacar que, aunque parece producirse una hidratación secundaria, no se detecta la presencia de aluminatos cálcicos hidratados sin presencia de silicio en su composición (como la fase cúbica hidrogranate) por lo que podría decirse que el control del proceso de conversión en estos hormigones se mantiene incluso a edades largas en contacto con aguas agresivas.



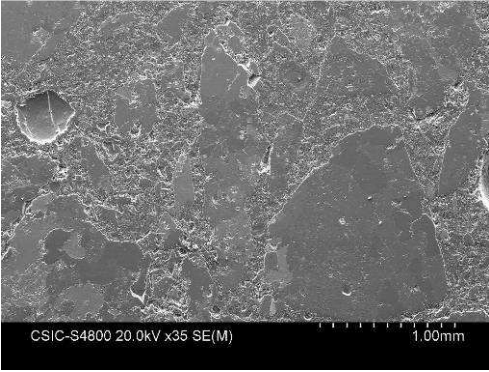
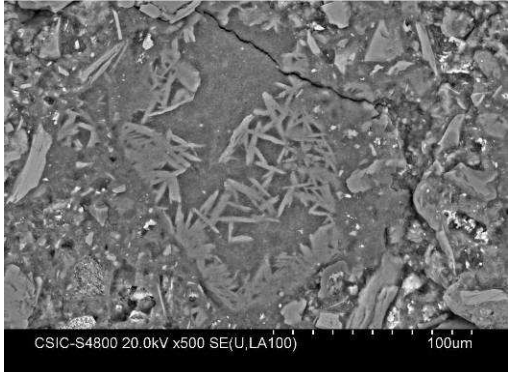
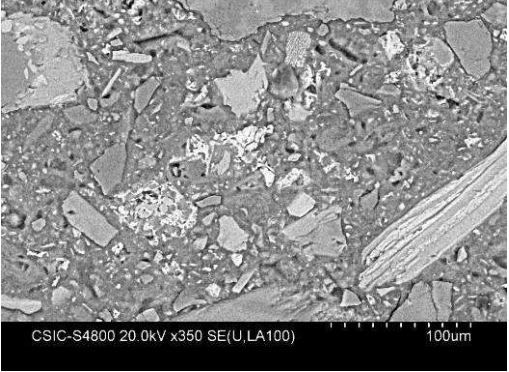
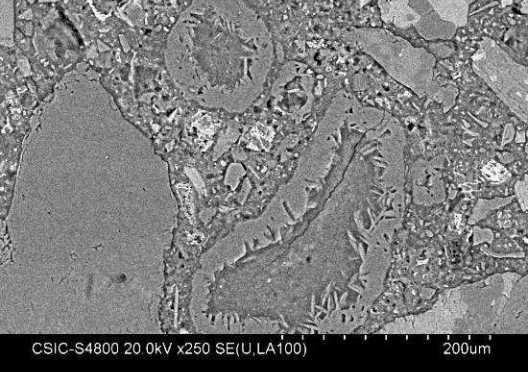
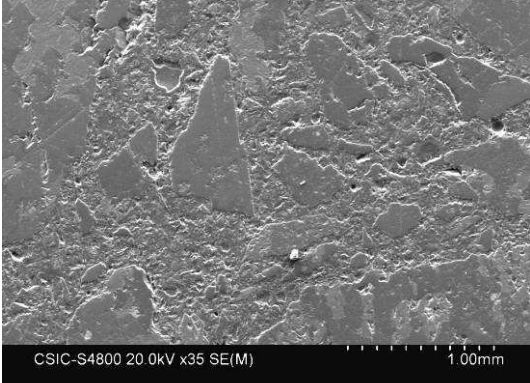
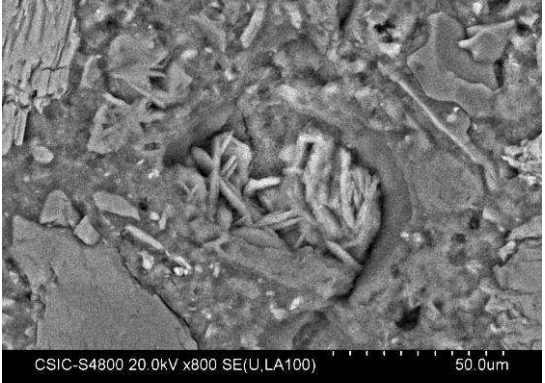
	
<p>Aspecto general del hormigón. Parte superior (35x)</p>	<p>Gránulos de humo de sílice muy reaccionados formando placas de strätlingita. Parte superior (500x)</p>
	
<p>Aspecto general (bueno) de la pasta de hormigón. Parte centro (350x)</p>	<p>Varios gránulos de humo de sílice reaccionados en distinto grado formando placas de strätlingita. Parte centro (250x)</p>
	
<p>Aspecto general del hormigón. Parte inferior (35x)</p>	<p>Placas de strätlingita no focalizadas en gránulo de HS. Parte inferior (800x)</p>

Figura IV.6-12. Imágenes BSEM del hormigón A-30HS tras ser atacado por el agua desionizada durante 14 meses.

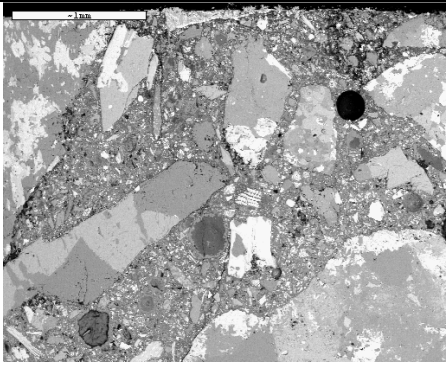
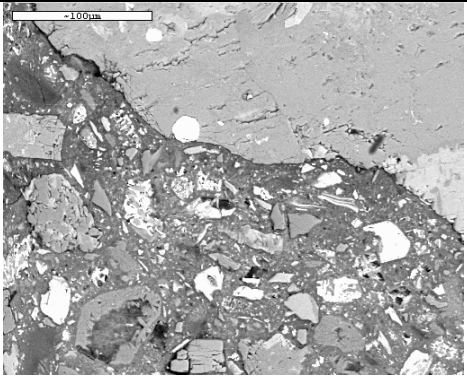
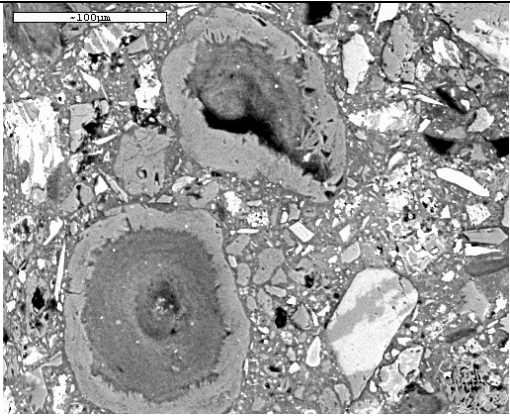
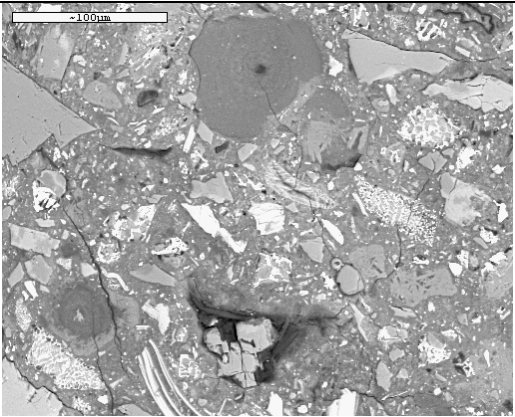
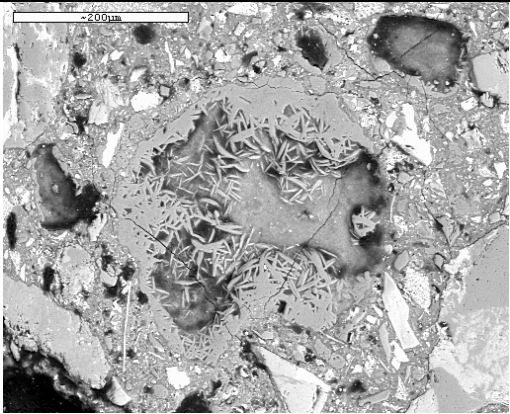
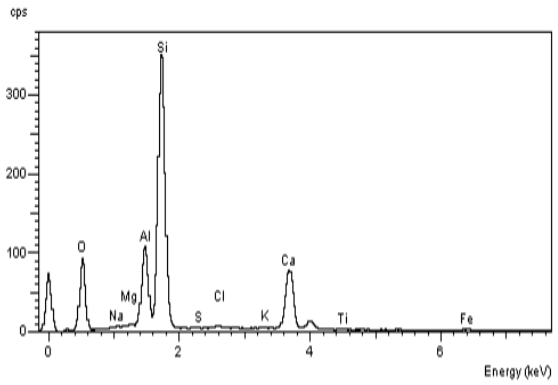
	
<p>Aspecto general del hormigón. Parte superior (35x)</p>	<p>Buena interfase árido-pasta. Parte superior (350x)</p>
	
<p>Gránulos de humo de sílice parcialmente reaccionados formando placas de strätlingita. Parte superior (750x)</p>	<p>Buen aspecto de pasta con escasas microfisuras. Parte centro (350x)</p>
	
<p>Gránulo de humo de sílice muy reaccionado formando placas de strätlingita. Parte inferior (200x)</p>	<p>Análisis EDX de las placas de strätlingita de la imagen BSEM de la izquierda.</p>

Figura IV.6-13. Imágenes BSEM del hormigón A-30HS tras ser atacado por el agua granítica durante 14 meses.

Un aspecto destacable y que ocurre con ambos tipos de agua, es la formación de una capa de calcita en la superficie del hormigón en contacto directo con el agua, siendo de mayor envergadura en el hormigón atacado por agua granítica, lo que concuerda con la formación de fases carbonatadas postulada al analizar los lixiviados. Esta precipitación de calcita en la superficie podría estar ejerciendo cierta protección al hormigón frente al ataque del agua agresiva, limitando su paso, por lo que aumentaría de este modo la resistencia del mismo frente al paso continuo del agua subterránea. Las capas de precipitación de calcita observadas al microscopio electrónico en el hormigón tras ser atacado por el agua desionizada o por el agua granítica se muestran en la figura IV.6-14.

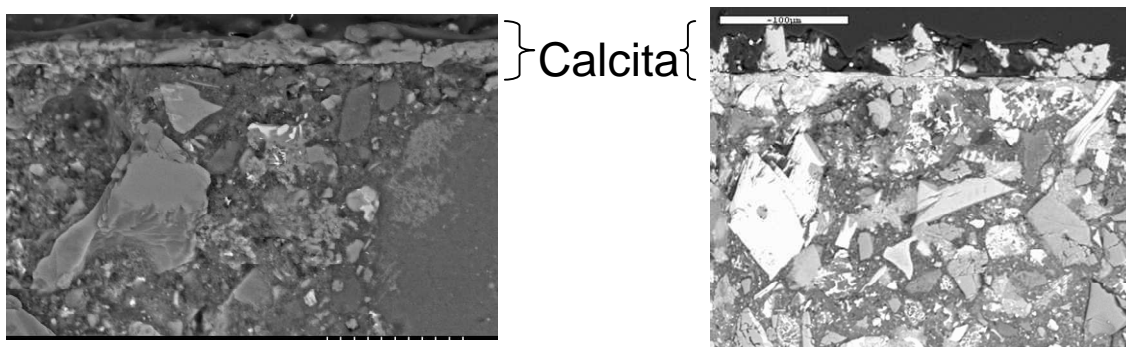


Figura IV.6-14. Precipitación de calcita en la superficie del hormigón A-30HS atacado por agua desionizada (izda; 700x) y del hormigón A-30HS atacado por el agua de Äspö (dcha; 350x).

El hecho de que la capa de precipitación de calcita presente un mayor espesor en el hormigón atacado por agua granítica, en cierta medida le previene del ataque posterior del agua (unido a la mayor agresividad del agua desionizada), lo cual lo confirman los análisis EDX realizados en ambos casos (hormigón atacado por agua desionizada y atacado por agua granítica) a lo largo de toda la muestra de hormigón, desde la superficie en contacto directo con el agua hasta los 5cm de longitud total que presentaba cada muestra. Con estos análisis se corroboró que, al igual que previamente a la realización del ensayo, en ambos casos la pasta de cemento presente en el hormigón estaba formada por matrices C-A-S-H de diferente estequiometría (entre las que se encuentra la strätlingita, ya indicada). Además, de este modo se fue analizando cómo variaba la composición química de las matrices C-A-S-H presentes a lo largo de toda la pasta del hormigón por el paso del agua. Los perfiles EDX obtenidos en el hormigón A-

30HS atacado por el agua desionizada se muestran en la figura IV.6-15 y los del hormigón A-30HS atacado por agua granítica en la figura IV.6-16.

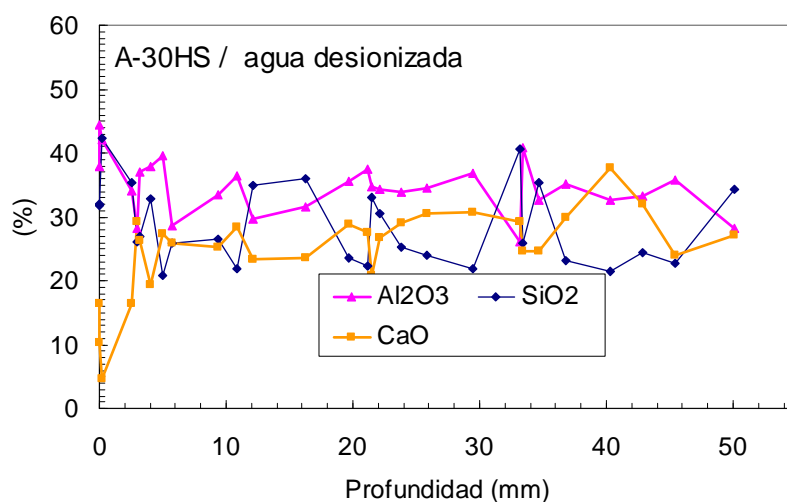


Figura IV.6-15. Perfiles EDX del hormigón A-30HS atacado por agua desionizada a lo largo de toda la profundidad de muestra.

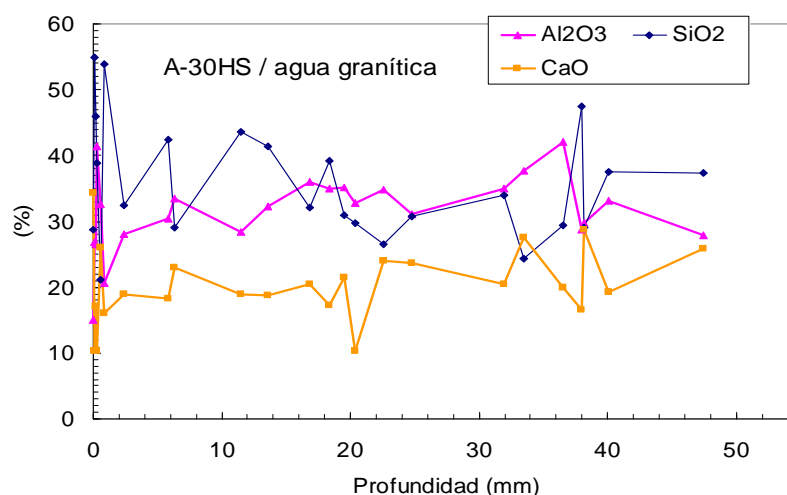


Figura IV.6-16. Perfiles EDX del hormigón A-30HS atacado por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

Tomando en consideración la composición química obtenida para las matrices C-A-S-H formadas durante los 90 días iniciales de hidratación (%CaO = 15-25%, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25-35%, %SiO<sub>2</sub> = 35-50%), es decir, antes de los ensayos de percolación, se puede concluir que en la mayor parte de cada muestra de hormigón ensayada las composiciones medidas mediante análisis EDX se enmarcan en estos porcentajes, indicando una elevada estabilidad de estos hidratos de aluminosilicatos cálcicos frente al ataque tanto del agua desionizada como del agua granítica. Sin embargo, parece que el ataque por

agua desionizada provoca el inicio de una descalcificación de estas matrices C-A-S-H. Este proceso de descalcificación sería progresivo, tal y como se aprecia en la figura IV.6-15, e iría avanzando desde la superficie de la muestra en contacto directo con el agua desionizada hacia el interior. Sin embargo, considerando que el ensayo realizado es un ensayo acelerado, podría decirse que este proceso de descalcificación generado por el paso del agua desionizada es un proceso lento, puesto que tras 14 meses de contacto continuo con el flujo de agua, el fenómeno tiene una magnitud inferior a los 2 mm de profundidad de muestra, profundidad a partir de la cual ya no se detecta una disminución del contenido en calcio en las matrices C-A-S-H de la pasta del hormigón. En el caso de emplearse el agua granítica, con un contenido en calcio muy superior al del agua desionizada, parece detectarse también este fenómeno de descalcificación, pero mucho menos significativo y restringido a los primeros 300  $\mu\text{m}$  de profundidad. Esta mayor estabilidad de los aluminosilicatos cálcicos hidratados al paso de agua granítica viene en parte explicada por la capa de precipitación de calcita formada en su superficie, de mayor envergadura que al emplear agua desionizada, sumado al hecho de que, como se acaba de decir, el agua granítica contiene una concentración de calcio superior al agua desionizada que, lógicamente, generará una disolución más lenta de este ión. Hay que señalar que este proceso de descalcificación observado al emplear el agua granítica, concuerda plenamente con los resultados obtenidos al analizar los lixiviados (ver figura IV.6-4) donde se detectaba una liberación de iones calcio tras 150 días de ensayo.

Un último aspecto a exponer en el hormigón basado en la formulación A-30HS es el hecho de que al ser atacado por el agua granítica con elevada concentración de cloruros, incorpora estos iones en sus matrices cementíceas, como se ha detectado mediante los análisis EDX realizados. En la figura IV.6-17 se presenta el perfil EDX del ión cloro a lo largo de la muestra de hormigón sometido al ataque por el agua granítica y se aprecia claramente que a lo largo de toda la muestra de hormigón se detectan contenidos en cloro entre el 1.5 y el 2.5 % en las matrices C-A-S-H. Estos elevados porcentajes coinciden con los datos obtenidos en los lixiviados donde se detectó una importante carencia de ión cloruro al pasar el agua por el hormigón, que debía estar asociada a su incorporación en las matrices hidratadas.

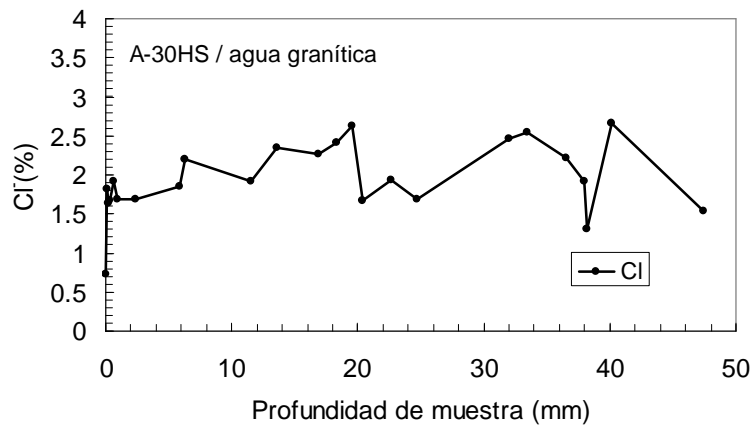


Figura IV.6-17. Perfil EDX relativo al Cl⁻ del hormigón A-30HS atacado por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

Modificaciones generadas en las fases sólidas del hormigón de bajo pH basado en la formulación A-30CV (70%CAC+30%CV) sometido al paso de aguas agresivas.

En primer lugar, como en el caso anterior, se presenta el estado/microestructura del hormigón tras 90 días de curado a 98%HR y 21°C, previo a la realización de los ensayos de percolación. El hormigón, en este estado inicial, mostraba una porosidad total de 17.1% (ver tabla IV.6-2), muy superior a la del hormigón basado en CAC con humo de sílice, por lo tanto, parece evidente que es un hormigón más susceptible al ataque por aguas agresivas. La distribución de tamaños de poro presentes en el hormigón era la siguiente: 12.8% inferiores a 0.05µm, 57.4% entre 0.05 y 1 µm, 18.9% entre 1 y 10 µm y 10.9% superiores a 10 µm, lo que indica, además, una estructura porosa menos refinada que la del hormigón A-30HS. En la figura IV.6-18 se representa el volumen acumulado de poros en el hormigón A-30CV-R, expresado en ml/g, así como la distribución en función del tamaño de los poros, comparándolo con los datos del hormigón A-30HS-R. Se observa que mientras el hormigón basado en CAC con HS presentaba un bajo volumen acumulado de poros, de muy pequeño tamaño (la mayoría comprendidos entre 0.04 y 0.2 µm), el hormigón basado en CAC con CV muestra un volumen acumulado el doble de grande y una estructura porosa menos refinada, presentando la mayor parte de sus poros capilares en un amplio rango de tamaños, entre 0.05 y 3µm. Es decir, a pesar de tener un mismo cemento base, ambos hormigones presentan una estructura porosa claramente diferenciada, lo que vuelve a evidenciar que

la adición mineral empleada juega un importante papel, sobre todo al tener en cuenta los elevados porcentajes empleados en este estudio.

Con lo cual, se puede concluir que a porcentajes idénticos (para contenidos superiores al 20%), el humo de sílice, seguramente debido a su reacción más rápida y eficiente así como a su menor tamaño de partícula, genera hormigones basados en CAC con una estructura porosa más refinada y de menor magnitud, aumentando de este modo sus potenciales propiedades durables frente al ataque de agentes externos, puesto que un aumento de la porosidad se refleja en una disminución, no sólo de las propiedades mecánicas, sino también de la resistencia frente a la penetración y el ataque de agresivos externos [25].

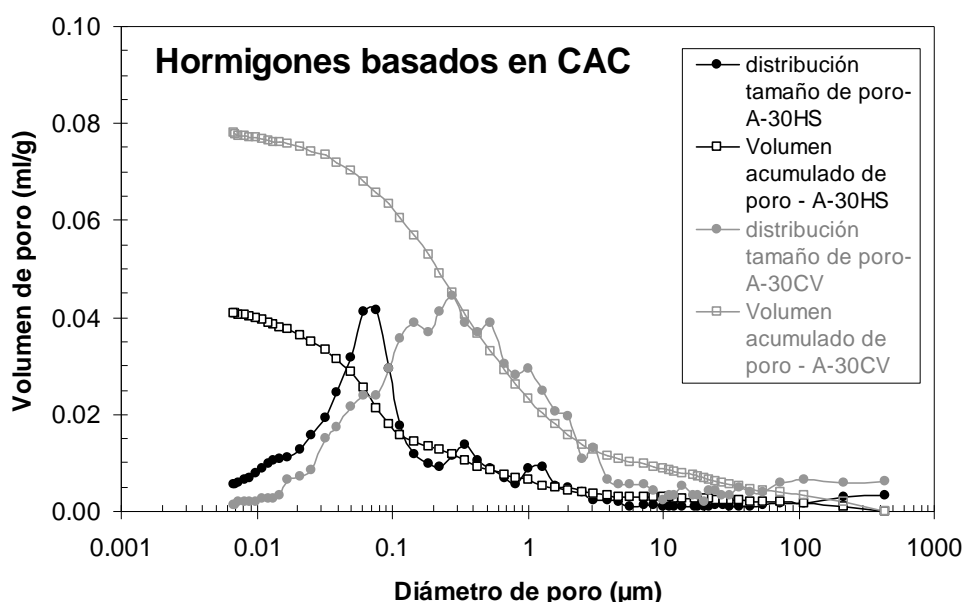


Figura IV.6-18. Volumen acumulado de poros y distribución del tamaño de poro del hormigón A-30HS-R y del hormigón A-30CV-R (antes de ser atacados por el agua).

A pesar de esta más elevada y menos refinada porosidad (siempre comparado con el hormigón basado en la formulación A-30HS), en las imágenes BSEM tomadas con el microscopio electrónico de barrido, se volvió a observar un hormigón de buena textura, con buen aspecto, no excesivamente poroso, con una apropiada distribución de áridos, así como unas buenas interfases árido-pasta y sin microfisuras significativas, lo que es apreciable en cada una de las imágenes mostradas en la figura IV.6-19.

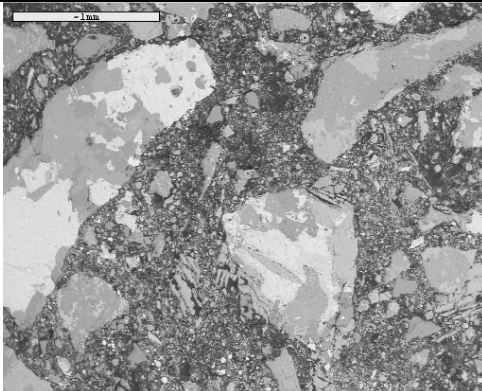
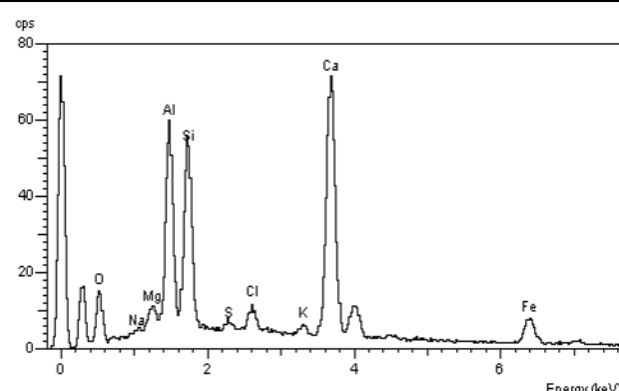
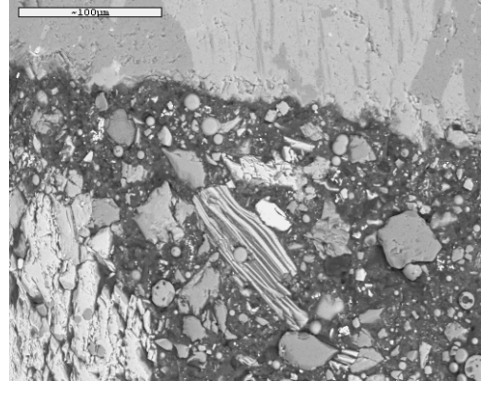
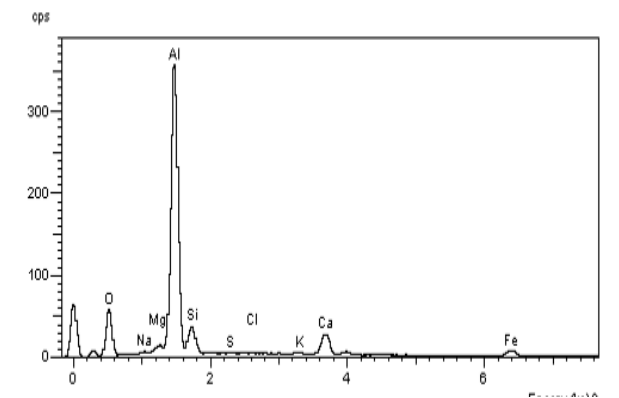
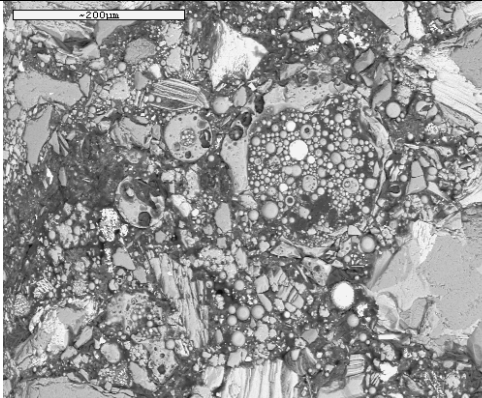
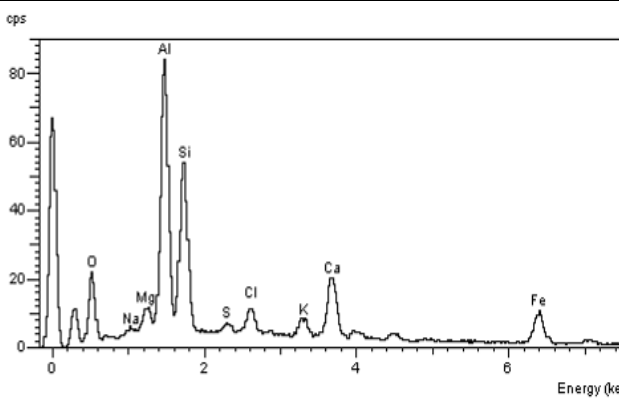
	
<p>Aspecto general del hormigón. Buenas interfases árido-pasta (35x)</p>	<p>Análisis EDX de la pasta - matrices C-A-S-H.</p>
	
<p>Buenas interfases árido-pasta (350x)</p>	<p>Análisis EDX de la pasta – fases aluminosas</p>
	
<p>Esferas de CV con distinto grado de reacción (200x)</p>	<p>Análisis EDX de la pasta - matrices C-A-S-H.</p>

Figura IV.6-19. Imágenes BSEM y análisis EDX del hormigón A-30CV-R.

Además, en este caso también se detectan a lo largo de toda la pasta de hormigón fases anhidras de los componentes de la formulación base cemento (CAC y CV), tanto los anhidros propios del CAC como las típicas esferas de cenizas volantes. Por otro lado, en



las zonas de pasta se detectan los hidratos definidos en la sección IV.3-1 para las pastas binarias de bajo pH basadas en CAC con cenizas volantes, es decir, matrices de aluminosilicatos cálcicos de distinta composición, con porcentajes de CaO entre el 10 y el 30%, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre el 25 y el 45%, y de  $\text{SiO}_2$  entre 20 y 35%. Al igual que el anterior hormigón, el contenido en silicio medido puede estar sobreestimado dada la elevada cantidad de sílice sin reaccionar (de las cenizas volantes) presente en toda la muestra, y que es difícil de discriminar mediante el análisis EDX. Entre estos hidratos de aluminosilicatos cálcicos no se detectó claramente la presencia de placas de strätlingita. Además, también se detectan fases aluminosas, que se corresponderán fundamentalmente con gibbsita o gel de alúmina. Por lo tanto, a pesar de tener una elevada porosidad, comparado con el hormigón A-30HS-R, el hormigón A-30CV presentaba buena calidad previo a ser atacado por cada uno de los dos tipos de aguas empleadas en el ensayo.

Como con el hormigón basado en la formulación A-30HS, transcurridos los 14 meses de ensayo y cortada cada muestra en tres secciones (superior, centro e inferior), se evaluaron las modificaciones microestructurales generadas, comenzando por aquellas provocadas en la porosidad total del material y en la distribución del tamaño de poro. En la figura IV.6-20 se representa el volumen acumulado de poros en cada una de las secciones del hormigón atacado por el agua desionizada y la distribución en función del tamaño de los poros, comparándolo en ambos casos con los datos medidos en la muestra no atacada, mientras que en la figura IV.6-21 se presentan los resultados correspondientes a la muestra sometida al paso continuo de agua granítica. Por otro lado, los valores de porosidad total y de distribución porcentual del tamaño de poro medidos se indican en la tabla IV.6-2, comparándolos con los obtenidos en el mismo hormigón no sometido al ensayo de percolación.

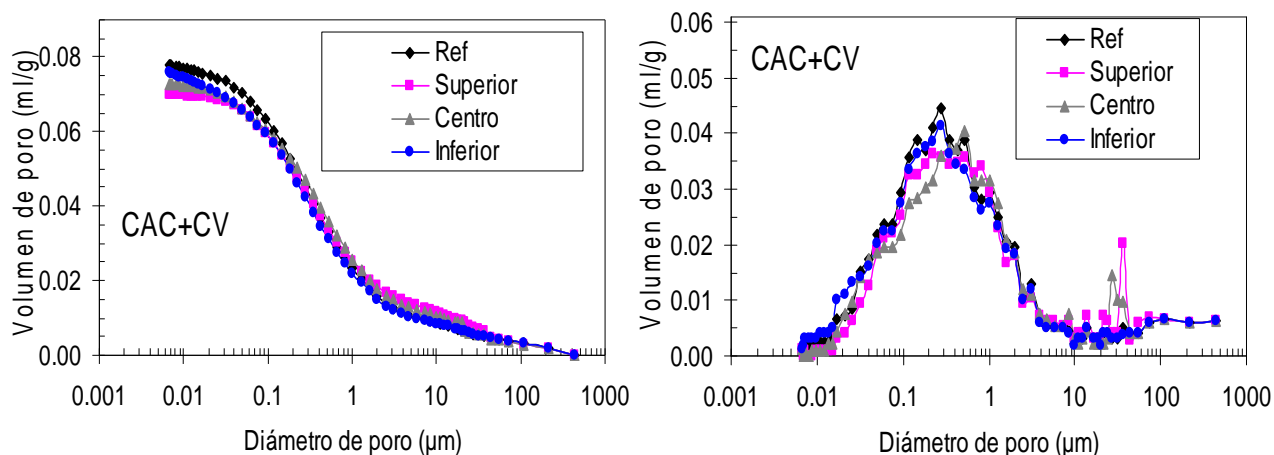


Figura IV.6-20. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón A-30CV tras el ataque de agua desionizada.

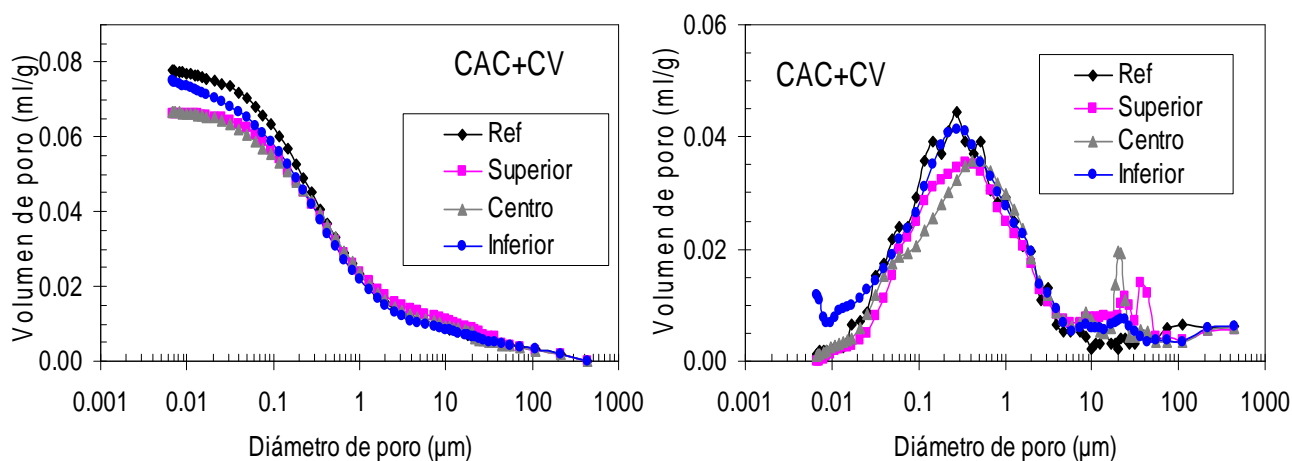


Figura IV.6-21. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón A-30CV tras el ataque de agua granítica.

Tabla IV.6-2. Porosidad total (%) y distribución del tamaño de poro (% de poros de cada tipo respecto al total de muestra) en los hormigones A-30CV atacados por aguas subterráneas.

Tipo de agua	Parte de la muestra	Porosidad total (%)	% Poros capilares >10μm	% Poros capilares 10-1μm	% Poros capilares 1-0.05μm	% Poros de gel <0.05μm
<b>Muestra original (Ref)</b>		17.1	1.88	3.23	9.81	2.18
<b>Desionizada</b>	<b>Superior</b>	15.4	2.48	3.04	8.53	1.35
	<b>Centro</b>	16.0	2.22	3.46	8.49	1.83
	<b>Inferior</b>	16.7	1.83	3.03	9.20	2.64
<b>Granítica</b>	<b>Superior</b>	14.8	2.38	2.92	8.20	1.30
	<b>Centro</b>	14.9	2.06	3.23	7.91	1.70
	<b>Inferior</b>	16.2	1.77	2.94	8.92	2.57

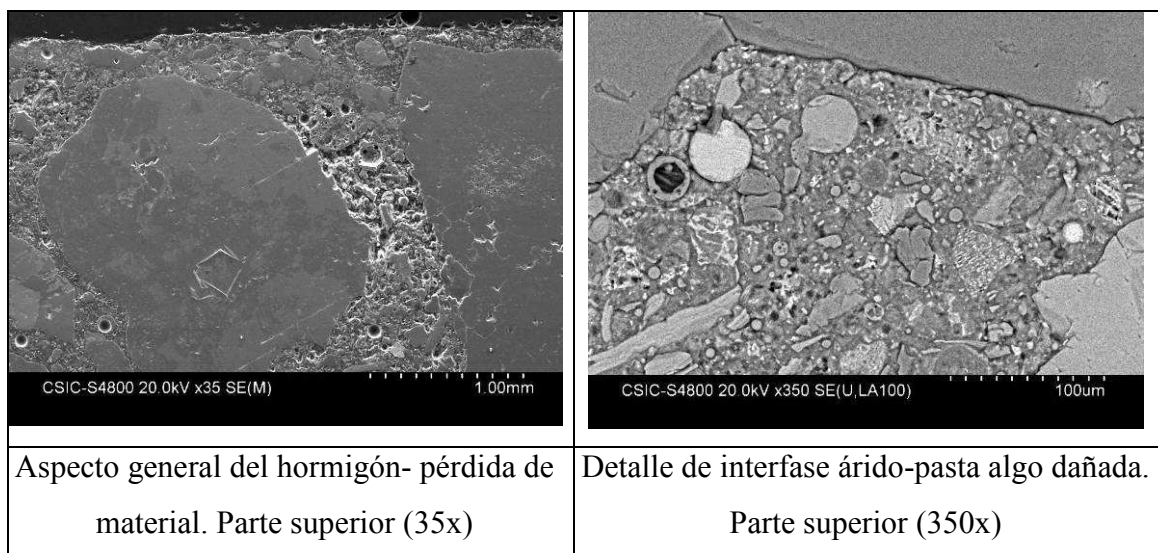
A la vista de los resultados mostrados en ambas figuras y en la tabla IV.6-2, se puede concluir que ambos tipos de agentes lixiviantes han generado el mismo tipo de modificación en el hormigón A-30CV, siendo esta modificación algo más significativa al emplear agua granítica. Paradójicamente, al contrario que con el hormigón anterior, se observa una disminución del porcentaje total de poros en el hormigón A-30CV tras el paso del agua, siendo esta disminución mayor en las partes más cercanas a la entrada de agua (superior y centro). La explicación de este fenómeno debe relacionarse con los valores de distribución de tamaño de poro. Se aprecia cómo, con el paso de ambos tipos de agua, se produce un aumento del porcentaje de poros de mayor tamaño y una disminución del porcentaje de poros capilares inferiores a  $1\mu\text{m}$ , excepto en las zonas de la muestra más alejadas de la entrada de agua (zona inferior), las cuales muestran una distribución de tamaño de poro muy similar al estado inicial (previo al ensayo). Por lo tanto, combinando ambos fenómenos, la ligera disminución de la porosidad total producida por el paso continuo de agua, tanto desionizada como granítica, debe estar relacionada con la pérdida de material provocada por arrastre del agua, que se deposita en poros de menor tamaño, llegando a colmatarlos. Por ello, se detecta una disminución del porcentaje de poros más pequeños. Pero, al emplear agua granítica, esta colmatación de poros también se debe a la formación de fases de sulfoaluminatos cálcicos, como se expone a continuación.

El aumento de poros de mayor tamaño, como consecuencia del arrastre de material por el agua evidencia que en el hormigón A-30CV este ataque de agua puede generar la formación de macrodefectos y fisuras. Además, de nuevo las modificaciones generadas en la porosidad del material son más acentuadas al emplear agua granítica, lo que concuerda con los datos de conductividad hidráulica obtenidos en este hormigón, donde era mayor al emplear el agua granítica de Äspö (ver figura IV.6-2).

Esto se comprobó con la observación por microscopía electrónica, puesto que se detectó más claramente el aumento de poros de mayor tamaño y de fisuras, así como pérdida de material en las interfases árido-pasta, en las secciones superior y centro de las muestras atacadas con agua granítica, si bien también se observó este fenómeno, aunque con menor magnitud, en las muestras atacadas por agua desionizada, tal y como se muestra en las imágenes tomadas y presentadas en las figuras IV.6-22 y IV.6-23. En el primer caso se muestran imágenes del hormigón A-30CV atacado por agua desionizada y en el

segundo caso las correspondientes al atacado por agua granítica. Comparando estas imágenes con las de las figuras IV.6-12 y IV.6-13, se detecta que el hormigón A-30CV es más poroso que el A-30HS.

Además de la presencia de estos macrodefectos (poros de mayor tamaño y microfisuras) en las partes superior y centro de las muestras de hormigón, también se detecta una menor cantidad de anhídros de cemento, independientemente del tipo de agua empleada. Esta menor presencia de anhídros de cemento, viene acompañada de la detección de placas de strätlingita. Dado que en la pasta del hormigón A-30CV antes del ataque con agua no se llegó a detectar con claridad la presencia de este aluminosilicato cálcico, parece obvio que el ataque tanto de agua desionizada como de agua granítica ha promovido procesos de hidratación secundaria, lo que concuerda con los datos evaluados al analizar los lixiviados. Aun así, la presencia de strätlingita en este hormigón, incluso tras el ataque, es muy inferior a la observada en el hormigón con humo de sílice A-30HS. De hecho, la pasta de cemento de este hormigón, tal y como ocurría antes del ensayo de percolación, sigue formada principalmente por matrices de aluminosilicatos cálcicos de estequiometría no definida (ver figuras IV.6-25 y IV.6-26) y por fases aluminosas.



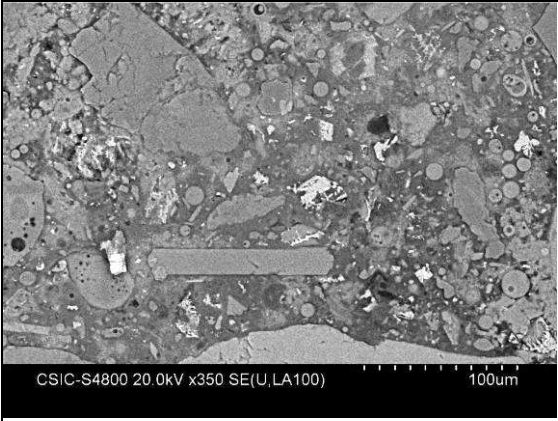
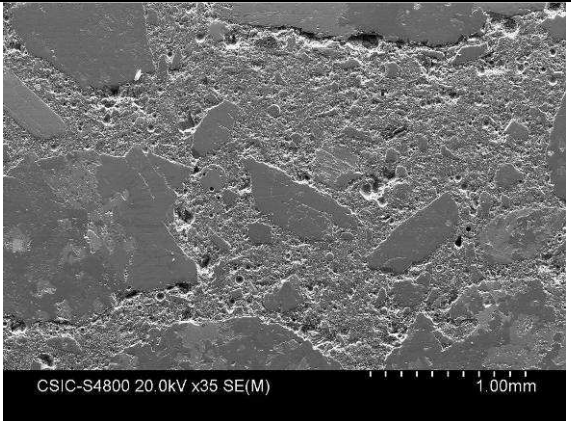
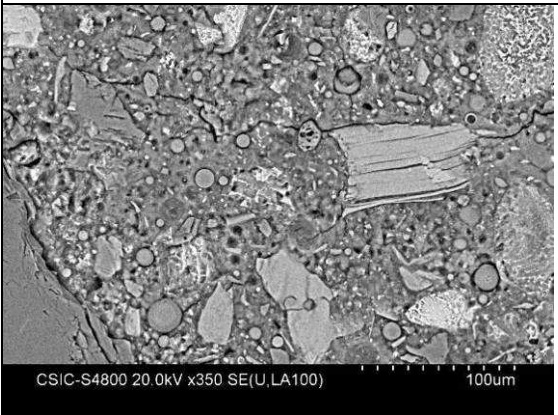
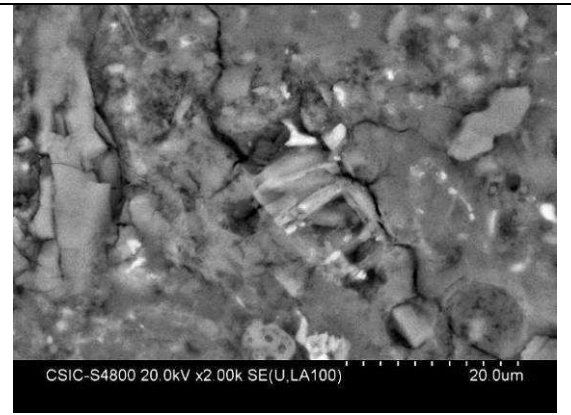
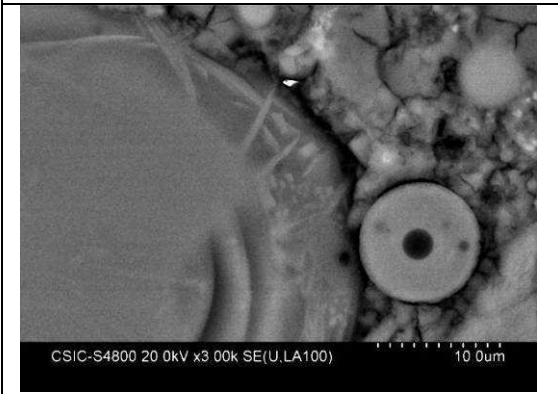
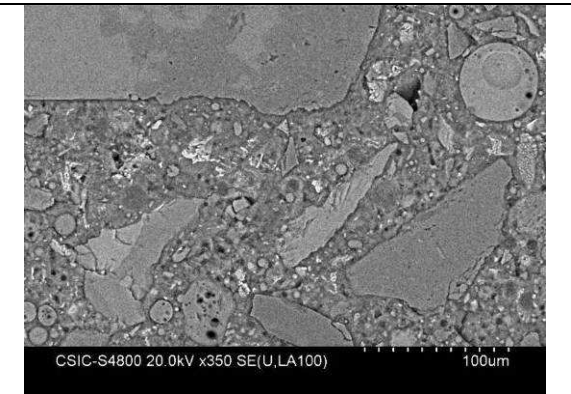
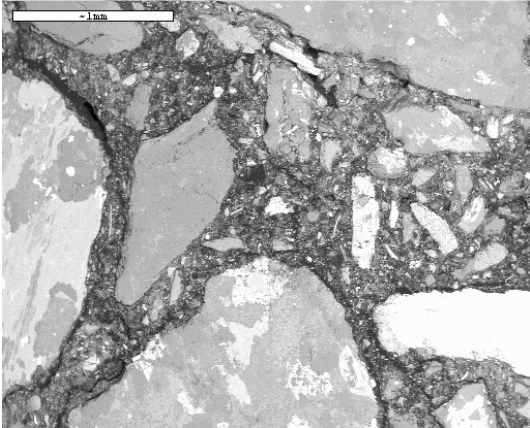
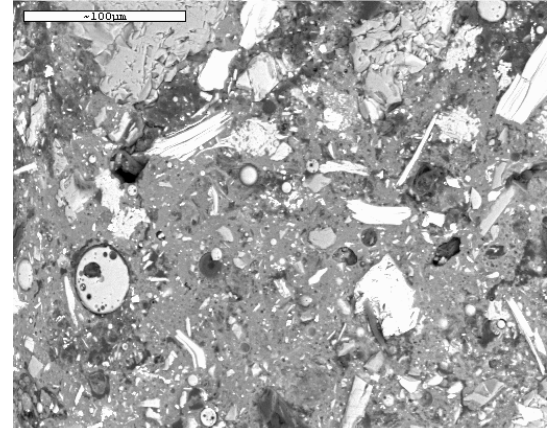

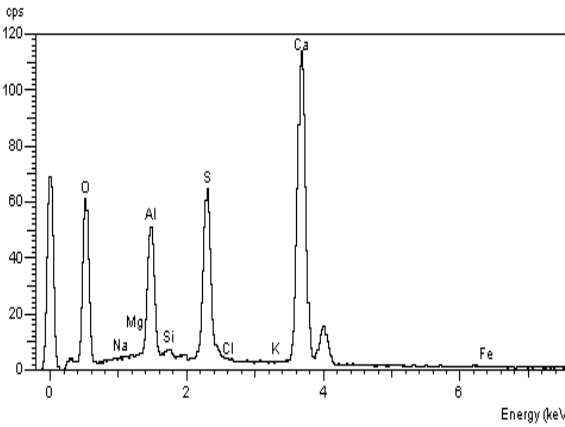
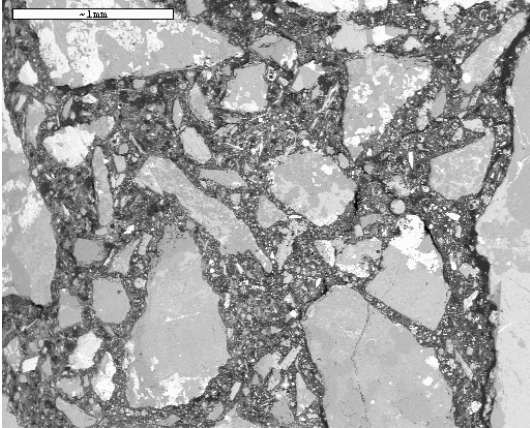
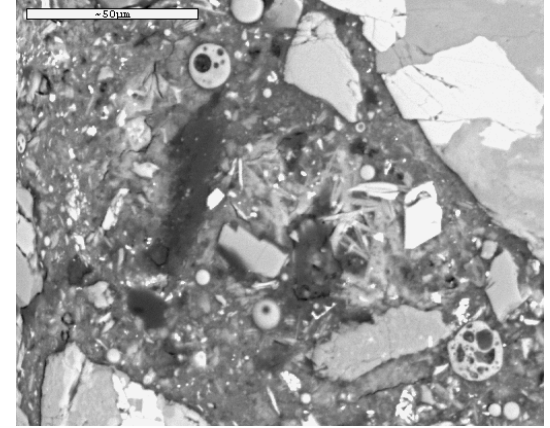
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x350 SE(U,LA100) 100µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x35 SE(M) 1.00mm</p>
<p>Aspecto general (bueno) de la pasta de hormigón. Esferas de cenizas volantes. Parte superior (350x)</p>	<p>Aspecto general del hormigón. Pérdida de material en interfases árido-pasta. Parte centro (35x)</p>
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x350 SE(U,LA100) 100µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x2.00k SE(U,LA100) 20.0µm</p>
<p>Presencia de ciertas microfisuras en la pasta. Parte centro (350x)</p>	<p>Placas de strätlingita en pasta. Parte centro (x2000)</p>
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x3.00k SE(U,LA100) 10.0µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x350 SE(U,LA100) 100µm</p>
<p>Formación de placas de strätlingita rodeando a esferas de CV. Parte centro (x3000)</p>	<p>Buen aspecto de pasta y buenas interfases árido-pasta. Parte inferior (x350)</p>

Figura IV.6-22. Imágenes BSEM del hormigón A-30CV tras ser atacado por el agua desionizada durante 14 meses.

Un hecho a destacar que ocurre únicamente en el hormigón A-30CV atacado por agua granítica es la formación de sulfoaluminatos cálcicos, como se muestra en tres de las imágenes de la figura IV.6-23. Lógicamente, la formación de estas fases hidratadas está íntimamente ligada a la presencia de un importante contenido de iones sulfato en el agua granítica empleada (232 mg/l). Además, en el análisis realizado en los lixiviados (ver figura IV.6-5) se detectó la retención de iones sulfatos. Por lo tanto, es evidente que los iones sulfato del agua han reaccionado con el calcio y el aluminio presentes en este tipo de cemento (y seguramente con los de las CV), formando los sulfoaluminatos cálcicos detectados. La formación de este tipo de compuestos no es extraña puesto que, si bien este tipo de compuestos no son productos de hidratación típicos del cemento de aluminato de calcio [76-82] (sí del OPC, donde la formación de etringita, un sulfoaluminato cálcico, es habitual), se ha definido su formación como resultado del deterioro de hormigones basados en CAC ubicados en ambientes ricos en sulfatos [191, 192]. Es decir, en hormigones basados en CAC se pueden formar sulfoaluminatos cálcicos (como la etringita) por el ingreso de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y de otros iones que, en presencia de exceso de agua, pueden facilitar la reacción con los aluminatos cálcicos hidratados formados. Además, la resistencia al ataque por sulfatos de hormigones basados en CAC disminuye para relaciones a/c superiores a 0.4 [79]. Estas premisas ocurren en el hormigón A-30CV ensayado, puesto que tiene una relación a/b de 0.5 y existe un exceso de agua, por el continuo ataque del agua granítica que, además, es rica en iones sulfatos, lo que favorece su ingreso en el hormigón. Hay que decir que la presencia de estos sulfoaluminatos cálcicos se detectó tanto en poros como en interfases árido-pasta, lo cual no es de extrañar dado que, como se ha comprobado, en este hormigón el ataque del agua granítica generaba la formación de poros de mayor tamaño y la pérdida de material en las interfases árido-pasta. Esta ubicación y la forma de estos sulfoaluminatos cálcicos (posiblemente etringita) en el hormigón A-30CV, coincide con estudios previos [191, 192] en los que se detectó la presencia de placas de etringita, de mayor tamaño comparados con el resto de la matriz de cemento, en morteros basados en CAC sin adición mineral sumergidos en una solución con sulfatos. En estos morteros la etringita se formó en los espacios disponibles, como son los poros y las interfases árido-pasta dañadas del hormigón A-30CV tras el ataque del agua granítica. Eso sí, hay que destacar que, si bien es conocido el problema expansivo que puede generar la formación de etringita en un material ya hidratado (conocido como formación de etringita diferida)

[193], en este caso, como los cristales de etringita han crecido en espacios disponibles y no parece que hayan formado microfisuras (no se observan fisuras que procedan de los poros o interfases con etringita; ver figura IV.6-23), no se puede hablar de fisuración provocada por este fenómeno. Sin embargo, esta no formación de fisuras debe ser evaluada en períodos de tiempo superiores, de forma que se garantice la estabilidad del material.

El hecho de que la formación de estos sulfoaluminatos cálcicos se haya detectado en el hormigón con cenizas volantes (A-30CV) y no en el formulado con humo de sílice (A-30HS), a pesar de observarse la retención de iones sulfatos procedentes de los lixiviados en ambos casos, puede explicarse atendiendo a dos consideraciones. La primera es que la conductividad hidráulica del hormigón A-30HS es inferior a la del hormigón A-30CV (ver figura IV.6-2), por lo que durante el período analizado han ingresado menos iones sulfato en el mismo. Aun así, cabe destacar que para que se forme etringita en hormigones basados en CAC, se ha demostrado que éstos deben tener una conductividad hidráulica lo suficientemente baja como para que la entrada de los iones sulfato sea lenta y permita el ingreso, transporte y reacción con las fases aluminicas, de los iones necesarios en el medio acuoso [192]. Por lo tanto, el hormigón A-30CV parecía cumplir con esta premisa pues presentaba una conductividad hidráulica mayor que el A-30HS, pero lo suficientemente baja (del orden  $1 \times 10^{-10}$  m/s) para que se pudiera producir la formación de etringita (la del hormigón A-30HS era un orden de magnitud inferior, demasiado baja para permitir la formación de este compuesto). La segunda consideración que puede explicar la no formación de etringita en el hormigón A-30HS es que, como se ha mencionado, según estudios previos los iones sulfatos reaccionan con los aluminatos cálcicos del hormigón basado en CAC. En los hormigones A-30HS y A-30CV no se detectan aluminatos cálcicos sino aluminosilicatos cálcicos, siendo el contenido en silicio muy superior en los hidratos del hormigón A-30HS. Por tanto, es muy probable que la presencia de silicio en contenidos significativos aumente la resistencia de estos hidratos frente al ataque por iones sulfato. Además, no hay que olvidar que las CV introducen mucho mayor contenido en aluminatos en la formulación base cemento (26.9%), necesarios para la formación de este tipo de compuestos, que el HS (0.6%).

	
<p>Aspecto general del hormigón- pérdida de material en interfases árido pasta. Microfisuras. Parte superior (35x)</p>	<p>Aspecto de la pasta porosa. Parte superior (350x)</p>
	
<p>Sulfoaluminatos cálcicos en poro. Parte superior (350x)</p>	<p>Análisis de los sulfoaluminatos cálcicos de la imagen de la izquierda. Parte superior.</p>
	
<p>Aspecto general del hormigón. Pérdida de material en interfases árido-pasta. Parte centro (35x)</p>	<p>Placas de strätlingita en pasta. Parte centro (x750)</p>



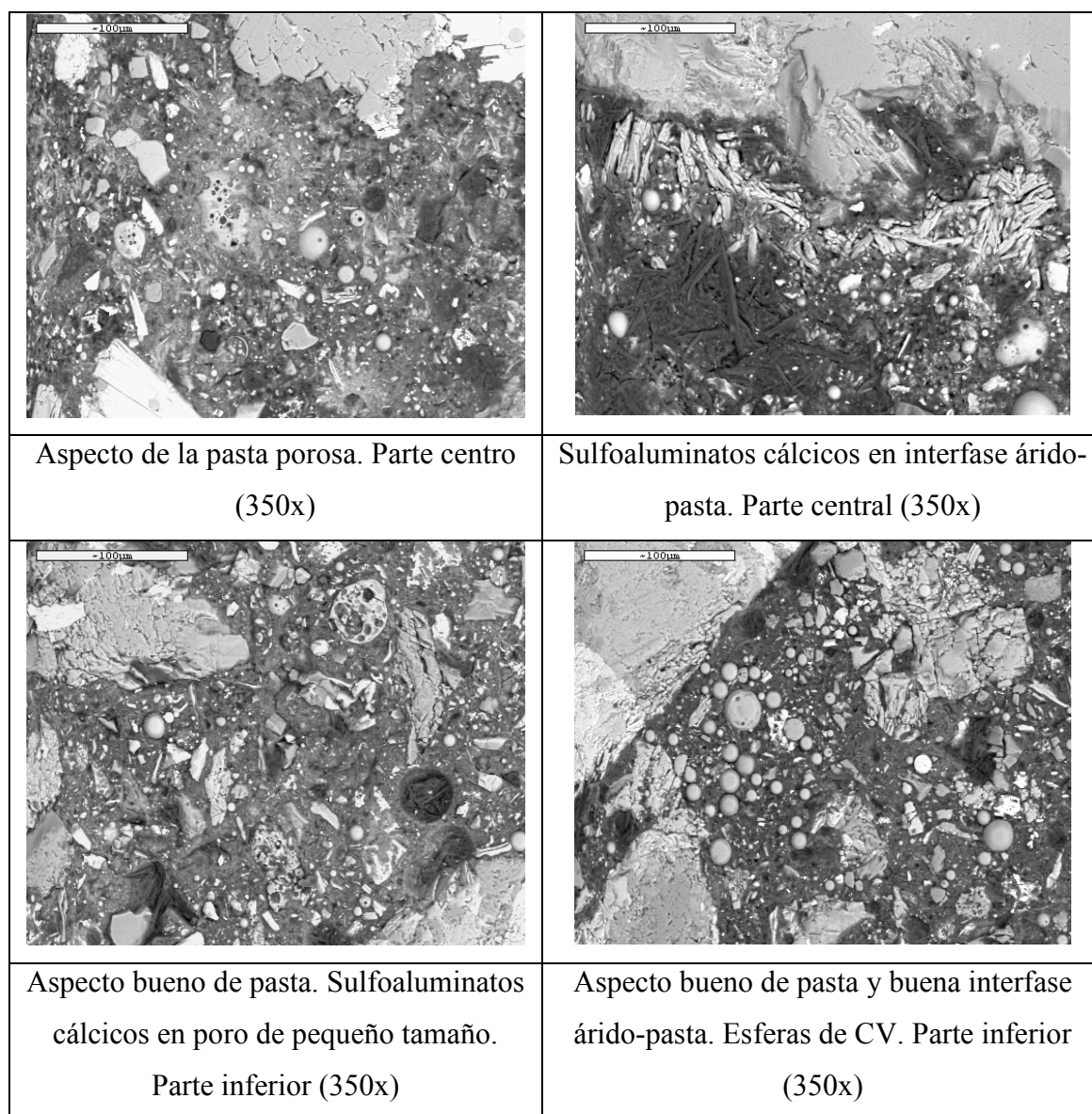


Figura IV.6-23. Imágenes BSEM del hormigón A-30CV tras ser atacado por el agua granítica durante 14 meses.

Un último aspecto a señalar en el hormigón A-30CV es que, en las muestras que fueron atacadas por agua desionizada, se observó la formación de una capa de calcita en la superficie del hormigón en contacto directo con el agua, si bien era de menor espesor que las observadas en los hormigones A-30HS (ver figura IV.6-14). Además, la no generación de esta capa protectora en el caso del hormigón A-30CV atacado por agua granítica de Äspö, explicaría en parte el mayor deterioro causado por este agente lixiviante. En la figura IV.6-24, se muestra la capa de precipitación de calcita observada

al microscopio electrónico en el hormigón A-30CV tras ser atacado por el agua desionizada.

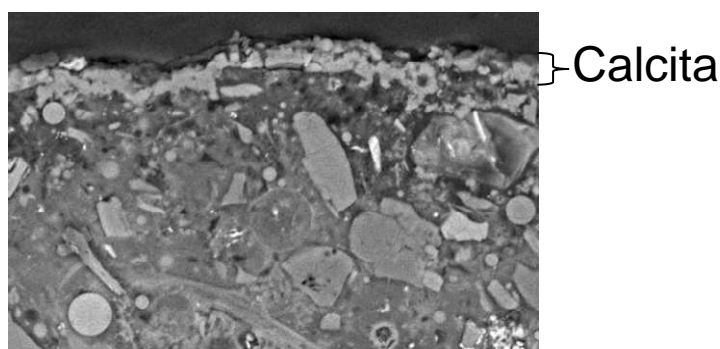


Figura IV.6-24. Precipitación de calcita en la superficie del hormigón A-30CV atacado por agua desionizada (700x).

Para completar el estudio de las modificaciones microestructurales observadas en el hormigón A-30CV tras ser atacado por ambos agentes lixiviantes, las figuras IV.6-25 y IV.6-26 muestran los perfiles EDX tomados a lo largo de toda la muestra de hormigón, desde la superficie en contacto directo con el agua hasta los 5cm de longitud total que presentaba cada muestra. En la primera figura se muestran los perfiles EDX tras el ataque del agua desionizada y en la segunda los medidos tras el ataque del agua granítica. Con ello, se estudió la variación causada por el paso del agua en la composición química de las matrices C-A-S-H.

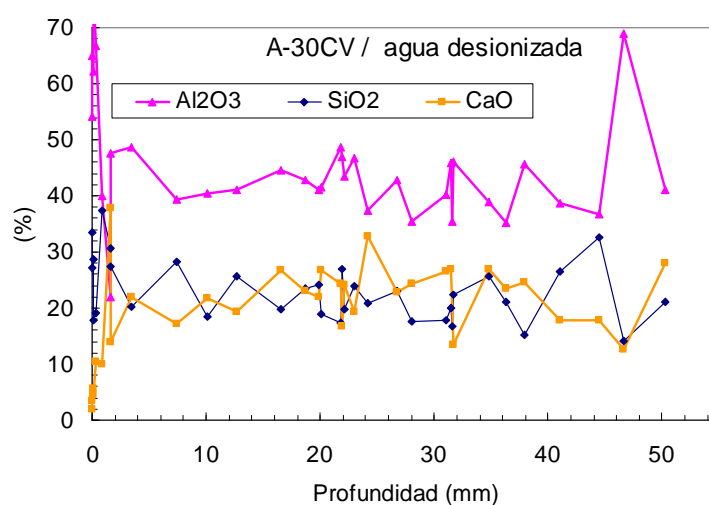


Figura IV.6-25. Perfiles EDX del hormigón A-30CV atacado por agua desionizada a lo largo de toda la profundidad de muestra.

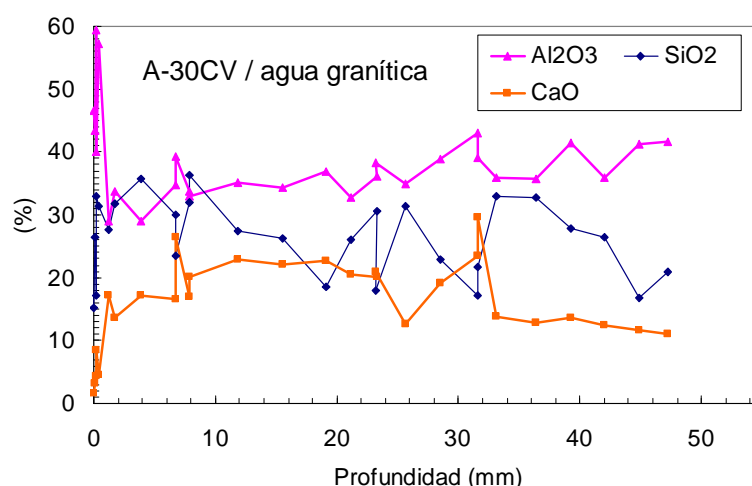


Figura IV.6-26. Perfiles EDX del hormigón A-30CV atacado por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

Teniendo en cuenta la composición medida en las matrices C-A-S-H formadas durante los 90 días iniciales de hidratación, antes de que el hormigón fuera sometido al ataque continuo de agua ( $\%\text{CaO} = 10\text{-}30\%$ ,  $\%\text{Al}_2\text{O}_3 = 25\text{-}45\%$ ,  $\%\text{SiO}_2 = 20\text{-}35\%$ ), parece evidente que, tal y como ocurría en el hormigón A-30HS una vez atacado por el agua (desionizada o granítica), la mayor parte del mismo presenta matrices C-A-S-H con composiciones químicas similares a las medidas antes del ataque. Por ello, se vuelve a evidenciar una alta estabilidad de estas matrices de aluminosilicatos cálcicos hidratados frente al ataque tanto de agua desionizada como de agua granítica. Sin embargo, hay que destacar que tanto el ataque por agua desionizada como el ataque por agua granítica provoca el inicio de una descalcificación de las matrices C-A-S-H formadas, puesto que con ambos tipos de agua se observa que, en los primeros 1.5-2mm existe una disminución del contenido en calcio. Por tanto, se podría hablar de un frente de deterioro en el hormigón. Este proceso de descalcificación, al igual que el observado en el hormigón A-30HS (sobre todo al ser atacado por agua desionizada), es progresivo y se supone que irá avanzando con el tiempo desde la superficie de la muestra en contacto directo con la entrada del agente lixiviante hacia el interior. Sin embargo, a este respecto cabe realizar la misma consideración que en el caso anterior y es que dado que se trata de un ensayo acelerado, podría decirse que este proceso de descalcificación generado por el paso del agua es un proceso lento, puesto que tras los 14 meses de ensayo, el fenómeno tiene escasa relevancia (espesor inferior a los 2 mm de profundidad de muestra).

De nuevo, este proceso de descalcificación concuerda plenamente con la liberación de iones calcio observada al analizar la composición de los lixiviados presentada en la figura IV.6-5. Es más, en el caso del ataque del agua granítica, dada la presencia de iones Mg, este proceso de descalcificación está acompañado por la incorporación de iones magnesio en las matrices de aluminosilicatos cálcicos hidratados presentes en el hormigón, como se puede observar en la figura IV.6-27. En esta figura se muestra la concentración de CaO y MgO en los 6 primeros milímetros de muestra (desde la superficie en contacto directo con el agua granítica), indicando el contenido en CaO antes del ensayo; se aprecia claramente como el proceso de descalcificación viene acompañado por la incorporación de magnesio en las matrices C-A-S-H, en las que el calcio irá siendo sustituido por el magnesio, formando por tanto matrices M/C-A-S-H con distintas relaciones Mg/Ca, siendo mayor esta relación a medida que el agente lixivante rico en magnesio vaya atacando al hormigón. Cabe recordar que en los lixiviados tomados en el hormigón A-30CV atacado por agua granítica (ver figura IV.6-5) se detectaba una carencia de iones magnesio, indicativa de que estaban siendo retenidos.

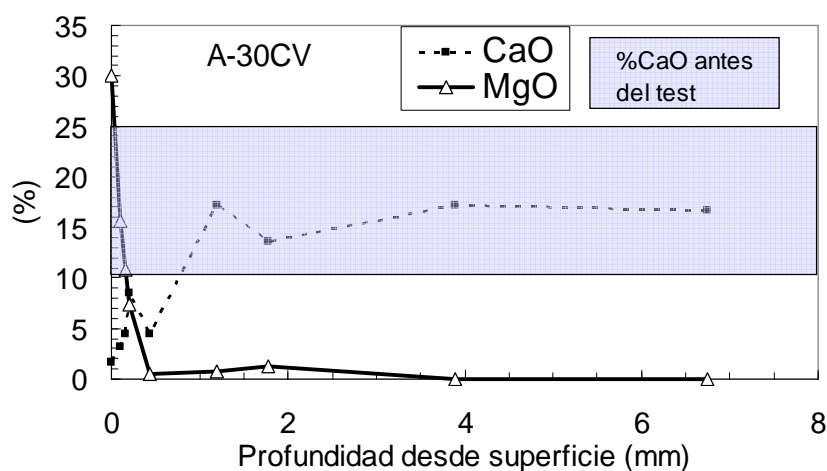


Figura IV.6-27. Perfiles EDX de CaO y MgO del hormigón A-30CV atacado por agua granítica en los primeros mm de muestra.

Del mismo modo que en el hormigón A-30HS, un último aspecto a reseñar es el hecho de que el ataque por el agua granítica rica en cloruros genera la incorporación de estos iones en los hidratos formados. En la figura IV.6-28 se presenta el perfil EDX del ión cloro a lo largo de la muestra de hormigón sometido al ataque por el agua granítica, comparándolo con los resultados obtenidos en el hormigón A-30HS (presentados con anterioridad en la figura IV.6-17). Se observa cómo, también el hormigón A-30CV

presenta incorporación de iones cloruro a lo largo de toda la muestra, si bien en contenidos inferiores a los mostrados por las matrices C-A-S-H del hormigón con humo de sílice, lo cual coincide con los datos obtenidos en los lixiviados (ver figura IV.6-7) y debe estar asociado a la diferente composición de estas matrices en ambos hormigones, con menos contenido en silicio en el caso del hormigón con CV. No hay que olvidar que la retención de iones cloruro en un material base cemento es un proceso complicado que se ve afectado por varios factores como la concentración de cloruros, la composición del cemento, la concentración de iones hidroxilo en la solución de los poros, el catión presente en la sal de cloruro, la temperatura, el uso de adiciones minerales, la carbonatación y el contenido en sulfatos [194].

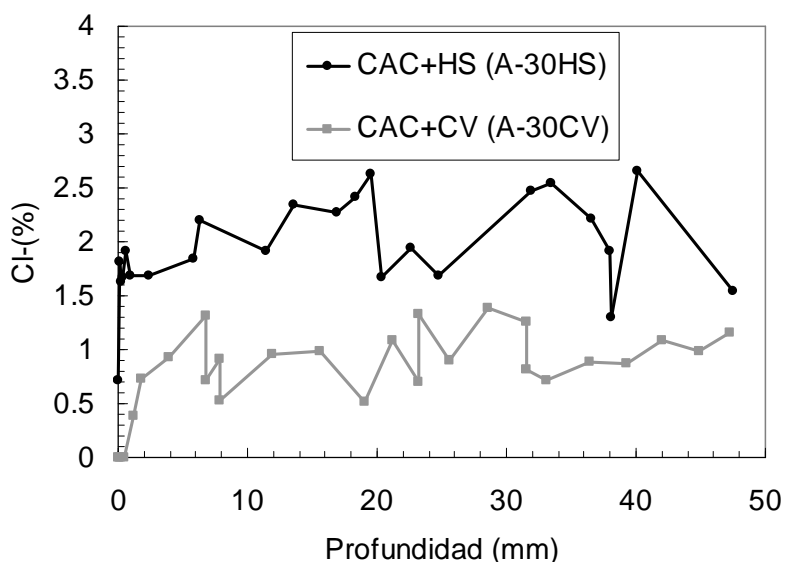


Figura IV.6-28. Perfil EDX relativo al Cl⁻ de los hormigones A-30CV y A-30HS atacados por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

En la literatura no se han encontrado estudios acerca de la capacidad de retención de cloruros de hormigones basados en CAC con adiciones minerales. Sin embargo, sí se han realizado algunas evaluaciones acerca de la capacidad de retención de iones cloruro en hormigones basados en CAC sin adiciones minerales [72, 195, 196] y en hormigones convencionales basados en OPC. En un hormigón convencional basado en OPC, la capacidad de retención de iones cloruro depende fuertemente del nivel de aluminatos cálcicos anhidros (como  $C_3A$ ,  $C_4AF$  y  $C_{12}A_7$ ), puesto que los cloruros reaccionarán químicamente con ellos o sus hidratos para formar cloroaluminatos cálcicos, comúnmente conocidos como sal del Friedel [197-199]. Dado el elevado contenido en

aluminatos que presenta el cemento CAC, se esperaría un aumento de la capacidad de retención de iones cloruro con respecto al OPC, sin embargo, *Ann et al.* [196] han determinado en pastas de cemento una capacidad de retención de cloruros ligeramente inferior en el caso del CAC, posiblemente debido al hecho de que mientras en los cementos Portland los iones cloruros son retenidos al hidratarse las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$  para formar sal de Friedel, en el caso del CAC la principal fase reactiva en este sentido sería  $C_{12}A_7$ , cuya capacidad de retención debe ser menor, si bien sus mecanismos de reacción no han sido investigados. Eso sí, parece que la retención de cloruros es más eficaz en el caso de los materiales base CAC, puesto que se liberan en menor proporción que en un OPC [196].

Dado que no existen estudios de capacidad de retención de iones cloruro basados en CAC con adiciones minerales sometidos al ataque externo de iones cloruro, los resultados obtenidos en los hormigones de bajo pH analizados en este trabajo, para poder ser evaluados en profundidad, deben ser contrastados con posteriores análisis en los que se empleen técnicas de caracterización como el DRX o el IR. Eso sí, se pueden realizar comparativas con estudios previos llevados a cabo incluyendo humo de sílice o cenizas volantes en materiales base cemento OPC, aunque la mayor parte de estas investigaciones se han realizado incluyendo los iones cloruro en el amasado del material y no siendo atacados por cloruros una vez hidratados, lo cual modifica la capacidad de retención de estos iones [200, 201]. En la mayor parte de estos estudios se ha observado que la adición de humo de sílice, dado su escaso contenido en aluminatos, reduce la capacidad de retención de iones  $Cl^-$  provenientes de agentes externos (no añadidos en el amasado) [200, 202], comparándolo con un material base cemento Portland sin adiciones, mientras que la inclusión de cenizas volantes aumenta esta capacidad [100, 203, 204]. Sin embargo, en los resultados obtenidos en este estudio se aprecia un comportamiento inverso para los hormigones de bajo pH basados en CAC, siendo mayor la retención de cloruros en el hormigón con HS. Esto puede estar en concordancia con el hecho de que la capacidad de retención de cloruros asociada a la presencia de CV estará influenciada por los componentes de este material, que si son cristalinos, como la mullita, no reaccionarán para formar cloroaluminatos [201] y, la CV empleada en este estudio, es bastante cristalina con un importante contenido en mullita (ver DRX de figura III.1-4 del apartado experimental). Por otro lado, y siempre hablando de materiales basados en OPC, se ha comprobado que la adición de CV en

porcentajes iguales o superiores al 30% disminuye la capacidad de retención de iones cloruro del material [205], aunque no existe una explicación apropiada para este hecho.

*Modificaciones generadas en las fases sólidas del hormigón de bajo pH basado en la formulación B-40HS (60%OPC+40%HS) sometido al paso de aguas agresivas.*

Como en los dos casos anteriores, primeramente se muestra el análisis microestructural del hormigón B-40HS antes de ser sometido al ensayo de percolación, y tras 90 días de curado a 98%HR y 21°C. Pevio al inicio del ensayo el hormigón tenía una porosidad total del 11.7% (ver tabla IV.6-3), con la siguiente distribución de tamaños de poro: 63.6% inferiores a 0.05µm, 22.5% entre 0.05 y 1 µm, 8.95% entre 1 y 10 µm, y 4.95% superiores a 10 µm, lo que demuestra que se trata de un hormigón con una estructura porosa bastante refinada donde más del 60% de los poros presentan un tamaño inferior a 0.05µm. En la figura IV.6-29 se representa el volumen acumulado de poros y la distribución en función del tamaño de los poros del hormigón B-40HS-R, expresados en ml/g. En esta figura, a parte de corroborarse la refinada estructura porosa de este hormigón, se aprecia claramente que el hormigón basado en OPC con un 40% de HS presentaba poros capilares fundamentalmente en dos rangos de tamaño, un elevado porcentaje comprendido entre 0.01 y 0.1µm. y, un importante contenido, aunque de bastante menor significación que el anterior, entre 0.5 y 1.3µm.

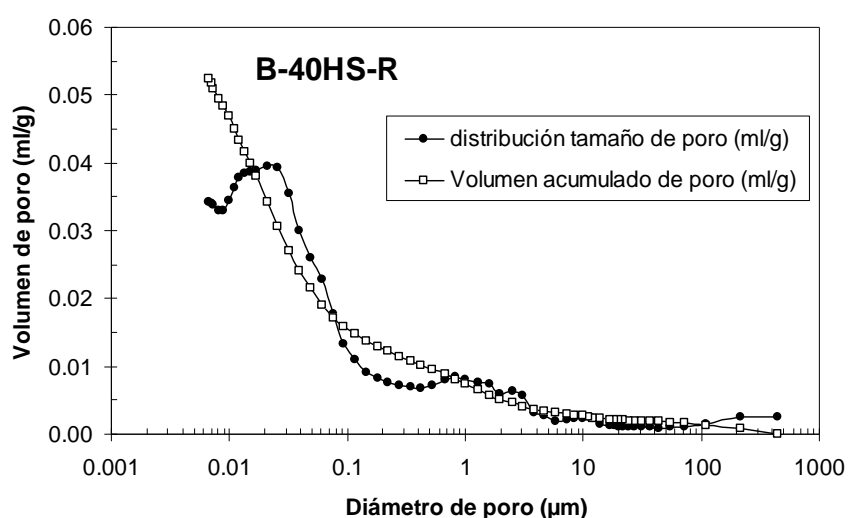


Figura IV.6-29. Volumen acumulado de poros y distribución del tamaño de poro del hormigón B-40HS-R (antes de ser atacado por el agua).

Además de estas buenas propiedades de porosidad mostradas por el hormigón B-40HS, que pueden hacer presagiar una importante resistencia frente al ataque de agentes externos (por baja penetración de los mismos en el seno del material), en las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido, se observó un hormigón de buena calidad.

El hormigón presentaba una pasta homogénea con textura densa, unas buenas interfases árido-pasta y no mucha microfisuración. También se detectó la presencia de fases anhidras, tanto anhidros típicos del OPC como gránulos de humo de sílice sin reaccionar. Mediante microanálisis EDX se determinó la composición química de los geles C-S-H presentes (o C-A-S-H), obteniéndose relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 0.7-1, aunque se debe mencionar que el contenido en sílice de estos geles C-S-H podía estar ligeramente sobreestimado debido a la presencia de pequeñas partículas de humo de sílice que rodeen a las fases hidratadas y que es difícil de discriminar a pesar del pequeño área que se analiza en un microanálisis EDX. En cualquier caso, estas relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  medidas en los geles C-S-H presentes en la pasta del hormigón B-40HS se encuentran dentro del rango de los determinados en la sección IV.3.2 para los materiales base cemento de bajo pH basados en OPC con adiciones minerales y son útiles para compararlas con las relaciones C/S medidas tras los 14 meses de ensayo. En la figura IV.6-30 se muestran imágenes BSEM del hormigón B-40HS-R (antes del ensayo, tras 90 días de curado), así como alguno de los microanálisis EDX realizados en los geles C-S-H presentes en la pasta. Como era de esperar, no se detectaron cristales de portlandita en las muestras analizadas, siendo los geles C-S-H (con pequeños contenidos de aluminio) los principales y casi únicos hidratos presentes.



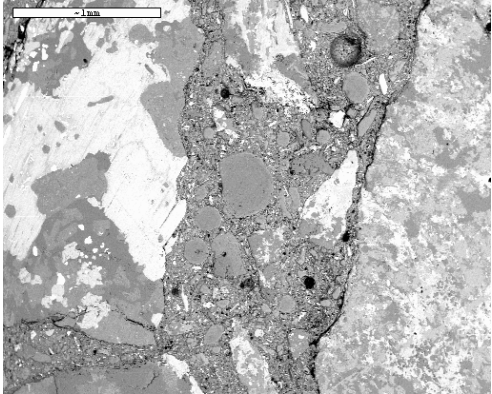
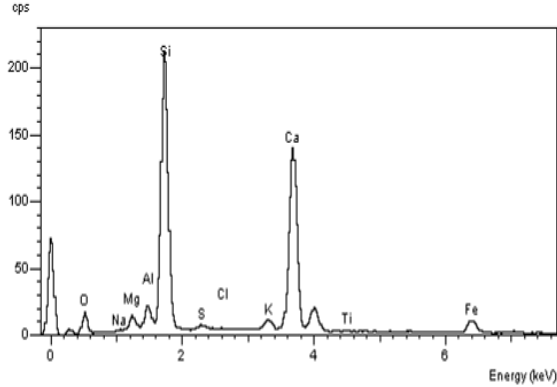
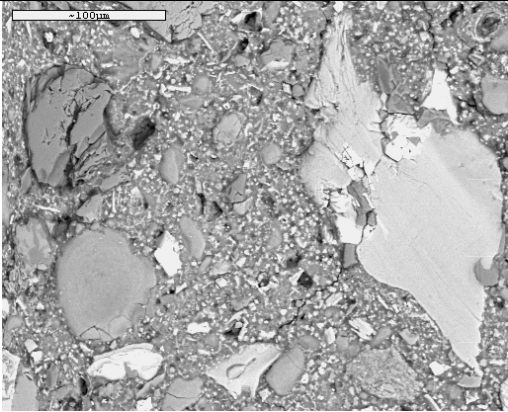
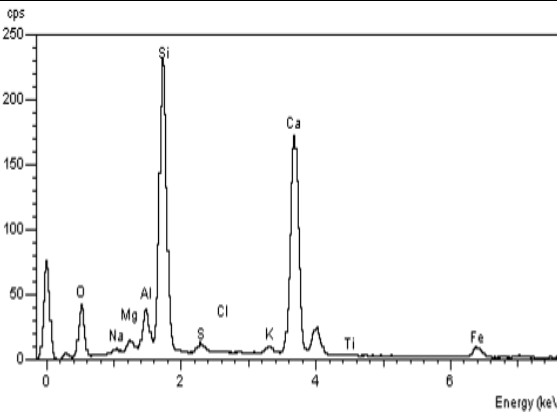
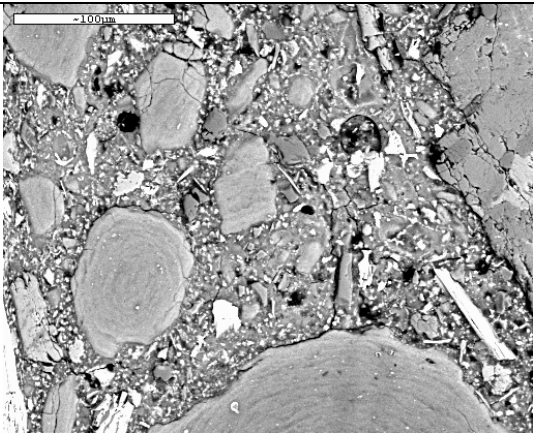
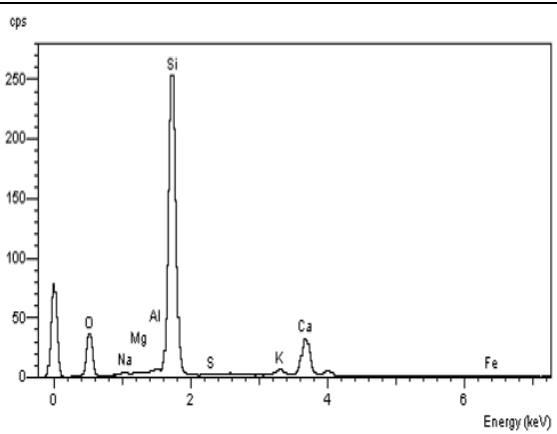
	
<p>Aspecto general del hormigón. (35x)</p>	<p>Análisis EDX de la pasta – geles C-S-H (o C-A-S-H).</p>
	
<p>Buenas interfases árido-pasta y gránulos de HS sin reaccionar (350x)</p>	<p>Análisis EDX de la pasta – geles C-S-H (o C-A-S-H).</p>
	
<p>Anhidros de cemento y gránulos de HS sin reaccionar (350x)</p>	<p>Análisis EDX de gránulo de humo de sílice sin reaccionar.</p>

Figura IV.6-30. Imágenes BSEM y análisis EDX del hormigón B-40HS-R.

Tras los 14 meses de ensayo, primeramente se analizaron las modificaciones provocadas por el paso continuo de agua desionizada o de agua granítica en la porosidad total y en

la distribución del tamaño de poro en cada una de las secciones de las muestras de hormigón (superior, central, inferior). En la figura IV.6-31 se representa el volumen acumulado de poros y la distribución en función del tamaño de poro en cada una de las partes/secciones del hormigón atacado por el agua desionizada y en la figura IV.6-32 los datos referentes al hormigón atacado por agua granítica. Los valores de porosidad total y de distribución porcentual del tamaño de poro medidos se presentan en la tabla IV.6-3, comparándolos con los obtenidos en el mismo hormigón no sometido al ensayo de percolación (B-40HS-R).

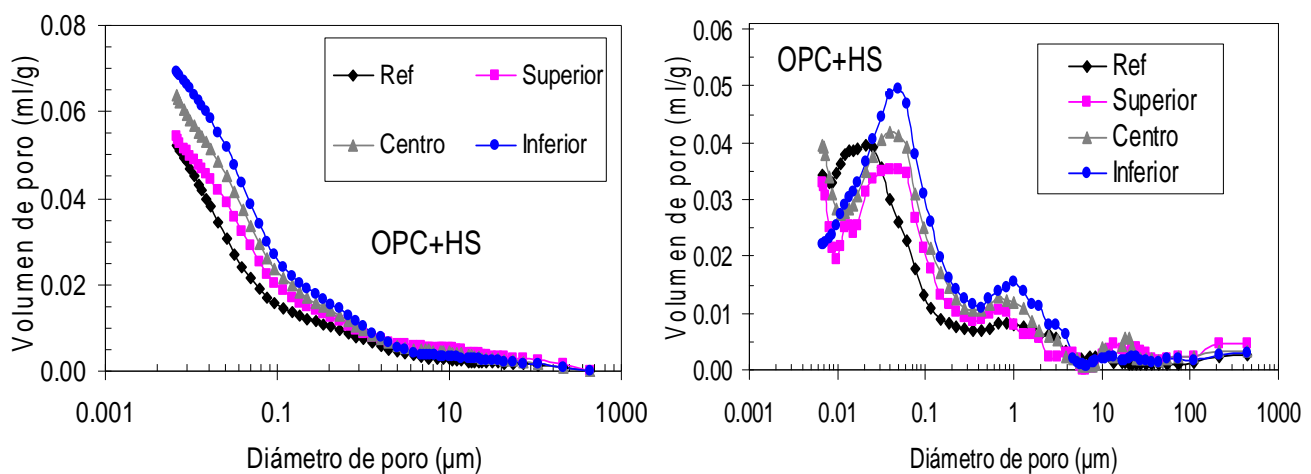


Figura IV.6-31. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón B-40HS tras el ataque de agua desionizada.

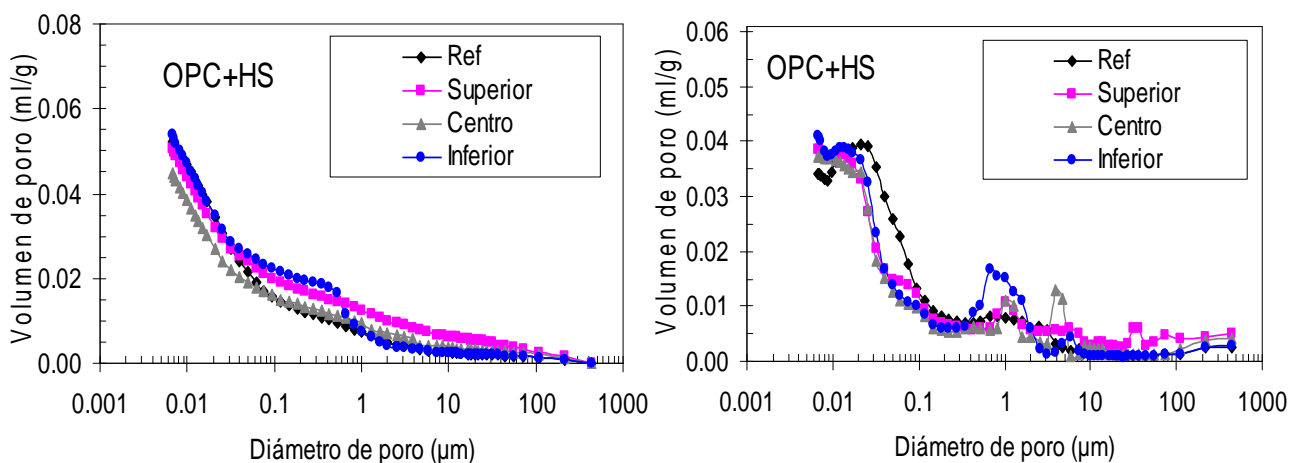


Figura IV.6-32. Volumen acumulado de poros (izda.) y distribución del tamaño de poro (dcha.) del hormigón B-40HS tras el ataque de agua granítica.

Tabla IV.6-3. Porosidad total (%) y distribución del tamaño de poro (% de poros de cada tipo respecto al total de muestra) en los hormigones B-40HS atacados por aguas subterráneas.

Tipo de agua	Parte de la muestra	Porosidad total (%)	% Poros capilares >10 $\mu$ m	% Poros capilares 10-1 $\mu$ m	% Poros capilares 1-0.05 $\mu$ m	% Poros de gel <0.05 $\mu$ m
<b>Muestra original (Ref)</b>		11.7	0.58	1.05	2.63	7.44
<b>Desionizada</b>	<b>Superior</b>	11.4	1.09	0.71	3.54	6.06
	<b>Centro</b>	13.7	0.93	1.13	4.32	7.32
	<b>Inferior</b>	14.7	0.71	1.51	4.99	7.49
<b>Granítica</b>	<b>Superior</b>	11.1	1.39	1.35	2.23	6.13
	<b>Centro</b>	9.90	0.80	1.30	1.86	5.94
	<b>Inferior</b>	11.7	0.50	1.09	3.72	6.39

A la vista de los resultados obtenidos en la porosidad total y la distribución del tamaño de poro se puede decir que, tal y como ocurre en trabajos anteriores referidos a la degradación de hormigones convencionales o con bajo porcentaje de humo de sílice ( $\leq 20\%$ ) basados en OPC [35, 118], no se observa en el hormigón un comportamiento homogéneo respecto al ataque de agua, debido a la cantidad de fenómenos implicados en este proceso, si bien sí parece que el ataque por agua desionizada genera mayores modificaciones, aumentando el porcentaje de porosidad total, que se ve reflejado en el aumento del contenido de poros capilares de menor tamaño (inferior a 1 $\mu$ m). Esta mayor agresividad del agua desionizada respecto al agua granítica no es de extrañar, dado su nulo contenido en iones y su menor pH, que permitirá más fácilmente la disolución de las distintas especies sólidas presentes en la pasta de hormigón. Es conocido que cuanto menor es el pH del agente lixivante, más agresivo es, debido a que muchos hidratos de la pasta son estables a pHs superiores (en este caso de  $\approx 11$ ) y los procesos de disolución de fases sólidas son más significativos a medida que el pH del agente lixivante es menor [122, 123, 206]. En este caso, dado que el pH del agua granítica es sólo ligeramente superior al del agua desionizada, las diferencias entre el ataque de uno y otro agua no son tan marcadas por el pH, aunque hay que tener en cuenta el contenido iónico de cada una.

Por otro lado, en todos los casos se observa un ligero aumento ( $< 0.5\%$ ) del porcentaje en poros capilares de mayor tamaño, siendo el aumento mayor en las zonas más cercanas a la entrada de agua, lo que puede ir asociado a la aparición de microfisuras.

La observación al microscopio electrónico tras los 14 meses de ensayo, independientemente del tipo de agente lixivante empleado, indica dos zonas con distinto grado de alteración. Para apoyar los comentarios y conclusiones que se van a realizar a continuación, en la figura IV.6-33 se presentan las imágenes del hormigón B-40HS atacado por agua desionizada y en la figura IV.6-34 las correspondientes al atacado por agua granítica. Además, en las figuras IV.6-36 y IV.6-37 se muestra la variación de la relación C/S de los geles C-S-H a lo largo de toda la muestra de hormigón, desde la superficie en contacto directo con el agua hasta los 5cm de longitud total que presentaba cada muestra. En la primera figura se muestran las relaciones C/S (medidas mediante microanálisis EDX) tras el ataque del agua desionizada y en la segunda las medidas tras el ataque del agua granítica. En este último caso, además, se muestran junto con la concentración de MgO analizada en toda la profundidad de muestra.

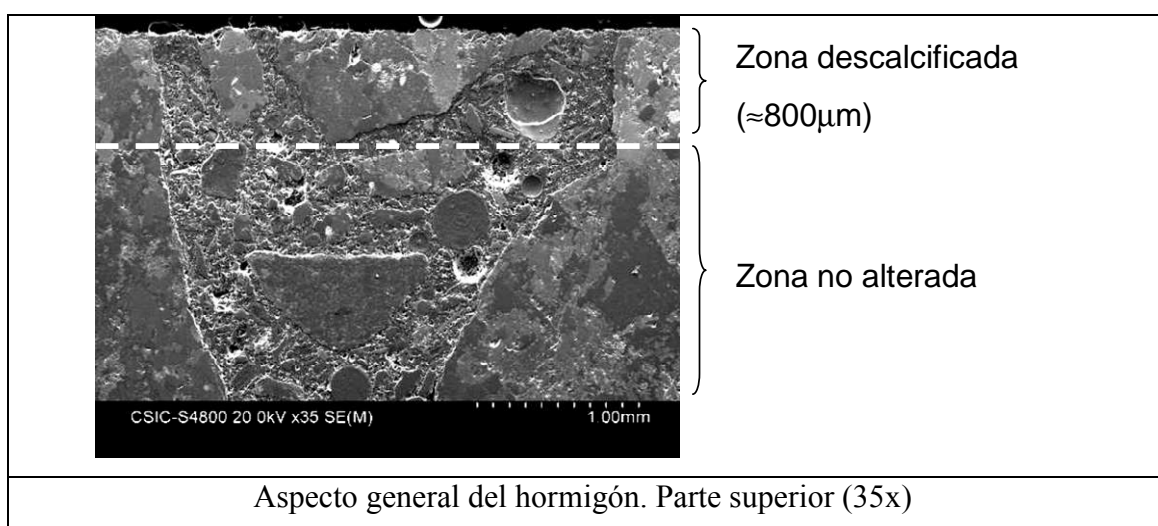
A continuación se exponen las características y peculiaridades de las dos zonas con distinto grado de alteración encontradas en los hormigones B-40HS tras el ataque de los dos agentes lixiviantes empleados:

- *Zona alterada*: se corresponde con la zona del hormigón cercana a la superficie en contacto directo con la entrada del agua y tiene un espesor de unas  $800\mu\text{m} \pm 150\mu\text{m}$  en el hormigón atacado por agua desionizada y de unas  $700\mu\text{m} \pm 130\mu\text{m}$  en el hormigón atacado por agua granítica, lo que confirma la mayor agresividad del agua desionizada. El escaso espesor en ambos casos de esta zona alterada, parece indicar una elevada resistencia de este hormigón de bajo pH frente al ataque de aguas subterráneas. En esta zona se detecta un descenso de la densidad de la pasta y, tal y como ocurría con el hormigón A-30HS y con el hormigón A-30CV atacado por agua desionizada, se observa con ambos lixiviantes la precipitación de una capa de calcita en la superficie en contacto directo con la entrada de agua, como se muestra en las imágenes de la figura IV.6-35. Como se ha manifestado en los casos anteriores, esta capa estará ejerciendo, lógicamente, un papel protector frente al ataque del agua, si bien no impide totalmente la alteración del hormigón. Además, en esta zona se detectan menos anhídros de cemento, lo que indicaría una hidratación de los mismos promovida por el paso continuo del agua. Es relevante también el hecho de que las interfases árido-pasta no

parecen estar muy afectadas, aunque existe un ligero incremento en el número de microfisuras, lo cual coincide con los resultados obtenidos con la porosimetría por intrusión de mercurio. Sin embargo, el aspecto más destacable que ocurre en esta zona alterada de pequeño espesor es la descalcificación de los geles C-S-H (o C-A-S-H), detectada mediante la realización de los microanálisis EDX y perfectamente apreciable en las gráficas de las figuras IV.6-36 y IV.6-37. Mientras en el hormigón antes de ser atacado las relaciones C/S obtenidas en los geles C-S-H estaban entre 0.7-1, en esta zona son menores, presentando valores entre 0.25 y 0.6. Además, en el caso del hormigón atacado por agua granítica ocurre un fenómeno similar al observado en el hormigón A-30CV atacado por el mismo agente lixivante. Dado que el agua granítica presenta un importante contenido en magnesio, la descalcificación de los geles C-S-H se propone que irá seguida por una inclusión de iones  $Mg^{2+}$  en los mismos. Incluso se llegan a detectar nódulos de magnesio cerca de la superficie en contacto directo con la entrada de agua granítica. Estos resultados concuerdan con los presentados por Fernandez *et al.* [207]; estos autores demostraron la inclusión de Mg en la estructura de los geles C-S-H cuando existe óxido de magnesio en las inmediaciones del material base cemento (en este estudio, en el agua granítica que pasa por el seno del hormigón B-40HS). Fernández *et al.* [207] detectaron este fenómeno en pastas de cemento con bajas relaciones  $CaO/SiO_2 < 1$ , similares a las medidas en los geles C-S-H del hormigón B-40HS. La incorporación de los iones magnesio en los geles C-S-H se llevaría a cabo sustituyendo a los iones calcio en los sitios octaédricos de estos geles o incluso formando una nueva fase, geles silicomagnésicos hidratados (M-S-H). De hecho, Moranville [208] detectó la precipitación de un silicato de magnesio hidratado en hormigones sometidos a un contacto prolongado con el agua del mar. Por lo tanto, el comportamiento observado en los lixiviados (ver figuras IV.6-5 y IV.6-6), donde se apreciaba una lixiviación de iones  $Ca^{2+}$  y una retención de iones  $Mg^{2+}$  (esto segundo solo en el caso del agua granítica), combinados con la evaluación de las modificaciones detectadas en las fases sólidas, indican que el ataque del agua genera una descalcificación de los geles C-S-H, causando un defecto de carga que será compensado por la incorporación progresiva de magnesio (siempre y cuando esté presente en el medio). Brew y Glasser describieron que cuando los materiales base cemento reaccionan con aguas subterráneas ricas en magnesio, la presencia de adiciones minerales con elevado contenido en sílice (como HS, CV o ESC) favorece la aparición de fases M-A-H o M-S-H [209], siendo estas últimas efectivos sorbentes de potasio

[210], lo que concordaría con la menor lixiviación observada de este ión respecto al sodio. Por último, se debe mencionar que en esta zona alterada también se detecta la incorporación de iones cloruro en los geles C-S-H del hormigón atacado por agua granítica (ver figura IV.6-38), tal y como ocurría en los hormigones basados en CAC, aunque en este caso es de menor intensidad.

- *Zona no alterada*: se corresponde con la mayor parte de cada una de las muestras de hormigón ensayadas, restando el pequeño espesor de la zona alterada definida previamente, es decir, ocupa la mayor parte del hormigón. En esta zona no se aprecian significativos signos de alteración del hormigón, pues presenta un aspecto similar al observado antes del ataque de agua, y en los geles C-S-H se obtienen similares relaciones C/S que las medidas al inicio (entre 0.7 y 1), sin detectarse incorporación ni de iones magnesio ni de iones  $\text{Cl}^-$ . En esta zona solo es destacable la menor presencia de anhidros, indicativa de la existencia de procesos de hidratación favorecidos por el paso continuo de agua y un ligero aumento del número de microfisuras, pero de baja entidad. El hecho de que la mayor parte de cada una de las muestras del hormigón B-40HS atacadas por el agua no se encuentre alterada, indica una elevada resistencia del mismo, que en parte estará favorecida por la precipitación de calcita en la superficie en contacto directo con la entrada del lixiviante.



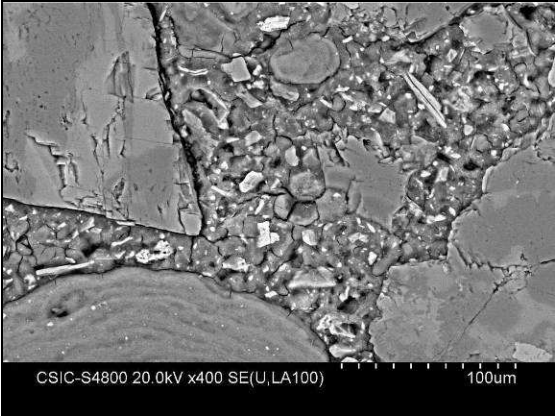
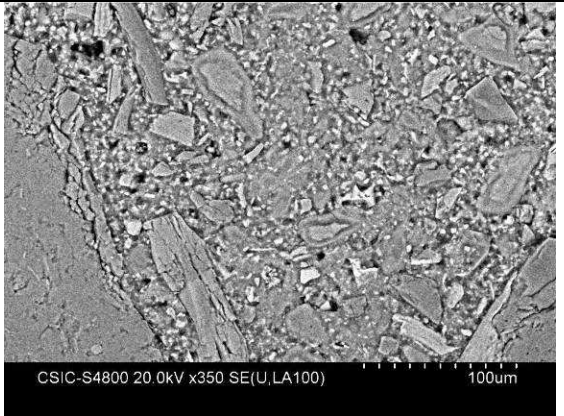
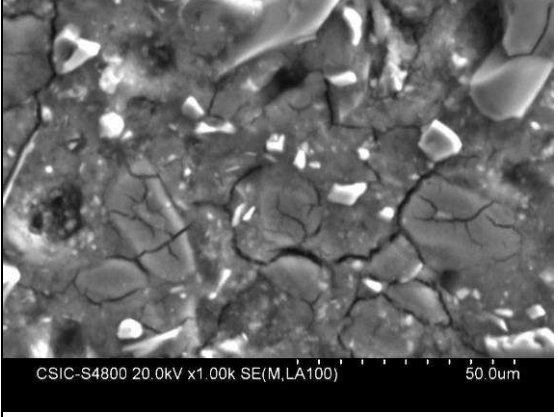
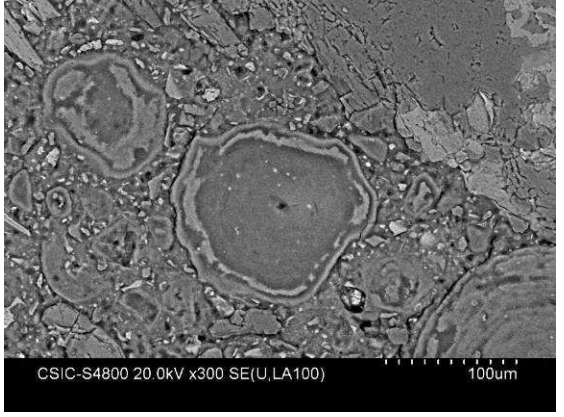
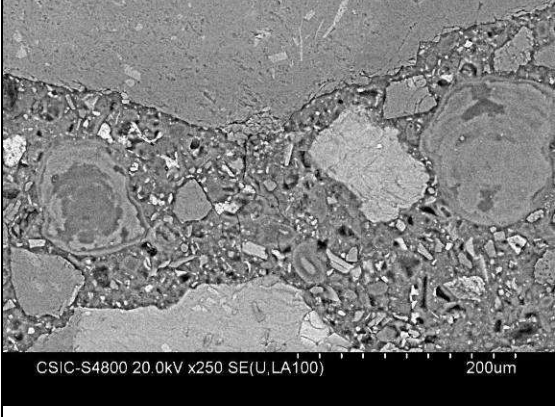
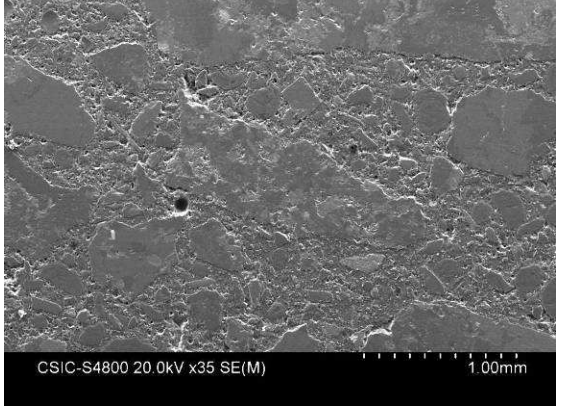
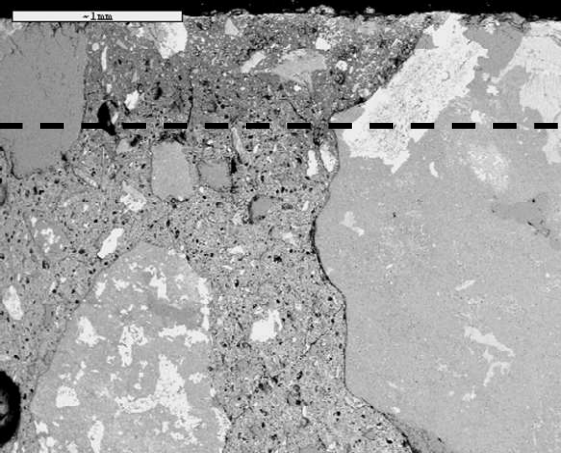
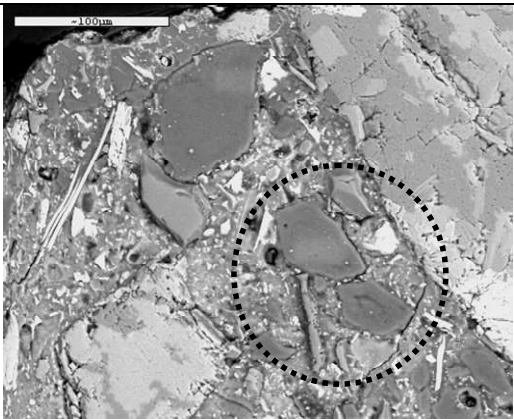
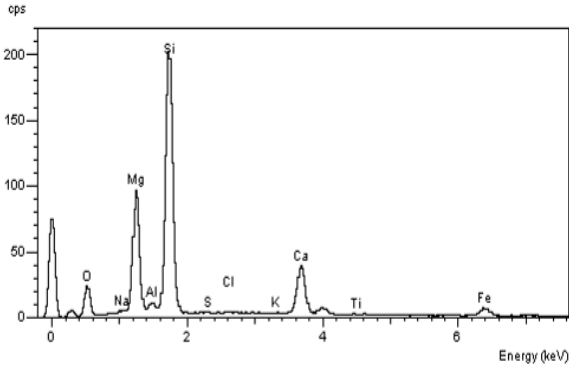
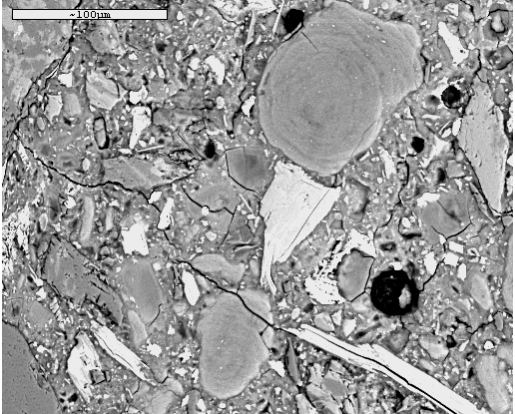
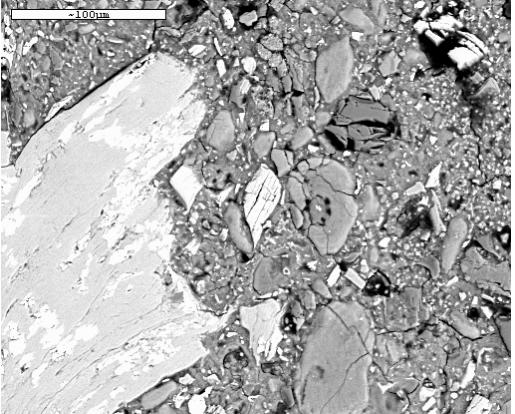
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x400 SE(U,LA100) 100µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x350 SE(U,LA100) 100µm</p>
<p>Pequeñas microfisuras. Parte superior (400x)</p>	<p>Aspecto general de la pasta. Parte superior (350x)</p>
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x1.00k SE(M,LA100) 50.0µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x300 SE(U,LA100) 100µm</p>
<p>Pequeñas microfisuras. Parte centro 1000x)</p>	<p>Gránulos de HS con distintos grados de reacción. Parte centro (x300)</p>
 <p>CSIC-S4800 20.0kV x250 SE(U,LA100) 200µm</p>	 <p>CSIC-S4800 20.0kV x35 SE(M) 1.00mm</p>
<p>Buenas interfases árido-pasta. Parte inferior (x250)</p>	<p>Aspecto general del hormigón. Parte inferior (35x)</p>

Figura IV.6-33. Imágenes BSEM del hormigón B-40HS tras ser atacado por el agua desionizada durante 14 meses.

	<p>Zona descalcificada (<math>\approx 700\mu\text{m}</math>)</p> <p>Zona no alterada</p>
<p>Aspecto general del hormigón. Parte superior (35x)</p>	
	
<p>Anhidros-nódulos de magnesio. Parte superior (350x)</p>	<p>Análisis de un anhidro-nódulo de magnesio de la foto derecha.</p>
	
<p>Pequeñas microfisuras. Parte superior (350x)</p>	<p>Aspecto general de la pasta. Buenas interfaces árido-pasta. Parte centro (350x)</p>



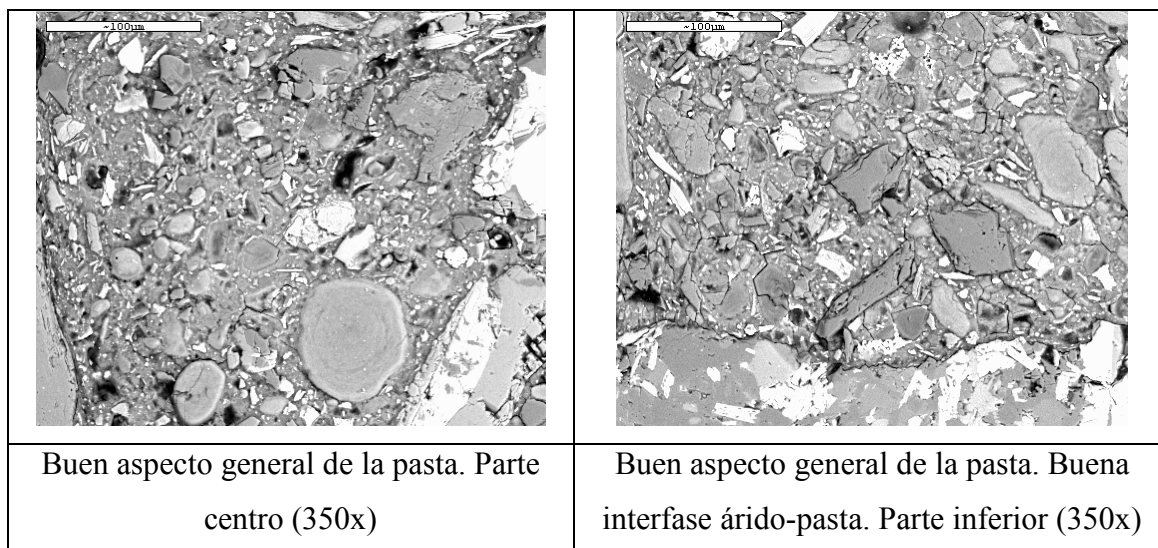


Figura IV.6-34. Imágenes BSEM del hormigón B-40HS tras ser atacado por el agua granítica durante 14 meses.

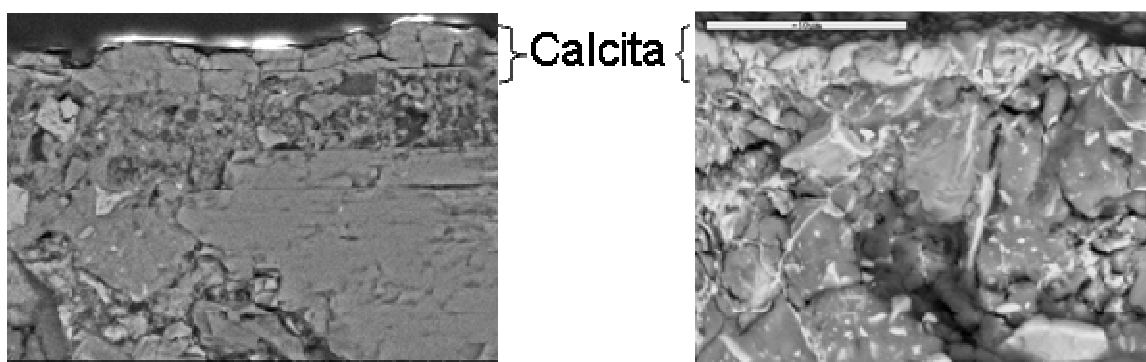
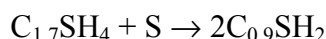


Figura IV.6-35. Precipitación de calcita en la superficie del hormigón B-40HS atacado por agua desionizada (izda; 800x) y en el hormigón B-40HS atacado por el agua granítica de Äspö (dcha; 1000x).

En las figuras IV.6-36 y IV.6-37 se detecta claramente la descalcificación de los geles C-S-H en una zona de pequeño espesor en el hormigón B-40HS atacado por ambos tipos de lixiviantes, y la incorporación de iones  $Mg^{2+}$  (provenientes del agente lixiviante empleado), también en este pequeño espesor, en el hormigón atacado por el agua granítica. Sin embargo, tras esta pequeña zona, y a lo largo de toda la profundidad de muestra, se obtienen relaciones C/S en los geles C-S-H similares a las medidas antes del ensayo, indicando una importante resistencia del hormigón de bajo pH analizado frente al ataque de aguas subterráneas. Los perfiles de relaciones C/S obtenidos concuerdan con los resultados presentados en ensayos de lixiviación realizados en pastas de

cemento, no hormigones, con formulaciones similares a la empleada en este estudio (B-40HS) [125]. *Chen* [211] sitúa la relación C/S de 1.2 como el punto inicial en el que los iones Ca interlaminares (que contrarrestan la carga negativa de los silicatos) en el C-S-H se pierden durante la descalcificación debida al proceso de lixiviación. Esta pérdida del calcio interlaminar provoca la polimerización del C-S-H y la aparición de microfisuras por retracción (ver figuras IV.6-33 y IV.6-34). Teniendo en cuenta que las relaciones C/S de los geles C-S-H medidos en este estudio son inferiores a 1.2, la ligera aparición de microfisuras observada podría deberse a este fenómeno.

La descalcificación observada en los hormigones de bajo pH basados en OPC por el proceso de lixiviación, también se detecta en hormigones convencionales, sin o con bajos contenidos de adiciones minerales, si bien en este último caso esta descalcificación se debe primeramente a la presencia de portlandita [14, 26, 33, 34, 60, 122, 212], fase inexistente en los hormigones de bajo pH, en los que la descalcificación por lixiviación de hidratos sólo puede generarse en los geles C-S-H. Sin embargo, la descalcificación observada en los geles C-S-H, aparte de al proceso de lixiviación generado por el paso continuo de agua, se puede deber en parte a que, según *Porteneuve* [213], las adiciones minerales como el HS, pueden reaccionar también con el C-S-H ya presente para formar nuevo C-S-H de inferior relación C/S según la reacción:



Esta reacción genera, por tanto, la salida del calcio del gel, lo que junto al proceso de lixiviación daría como resultado una descalcificación del mismo y como consecuencia un defecto de carga, que, en el caso del agua granítica empleada en este estudio, puede ser compensado con la incorporación de iones magnesio.

Del mismo modo, los anhidros sufren un proceso de disolución a consecuencia del cual pierden calcio y, en menor medida, silicio, de ahí la lixiviación de silicio observada en los lixiviados obtenidos (ver figura IV.6-6). Según *Llorente* [118], esta pérdida de calcio también lleva asociada la incorporación de magnesio formándose los “nódulos de magnesio” observados al microscopio electrónico.

La descalcificación de los geles C-S-H va a provocar cambios en propiedades mecánicas y de transporte debido a los cambios producidos en la porosidad,

microestructura y composición química del esqueleto de la pasta y de la solución de los poros [214], si bien estos cambios serán mayores cuando el calcio proviene de la lixiviación de portlandita [215]. Esto explicaría el hecho de que los cambios apreciados en los parámetros de porosidad en el hormigón B-40HS una vez atacado no sean muy significativos.

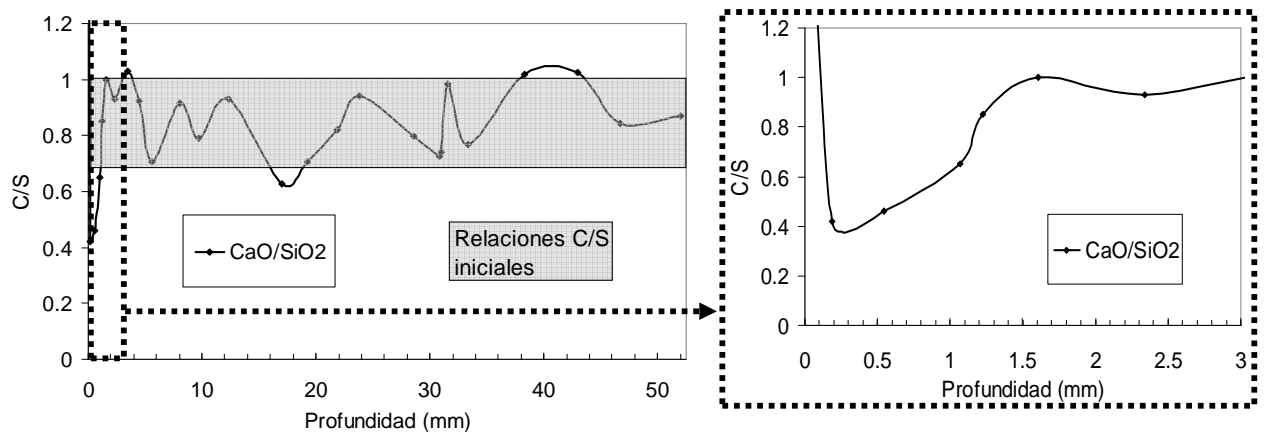


Figura IV.6-36. Relaciones C/S obtenidas mediante EDX en el hormigón B-40HS atacado por agua desionizada a lo largo de toda la profundidad de muestra.

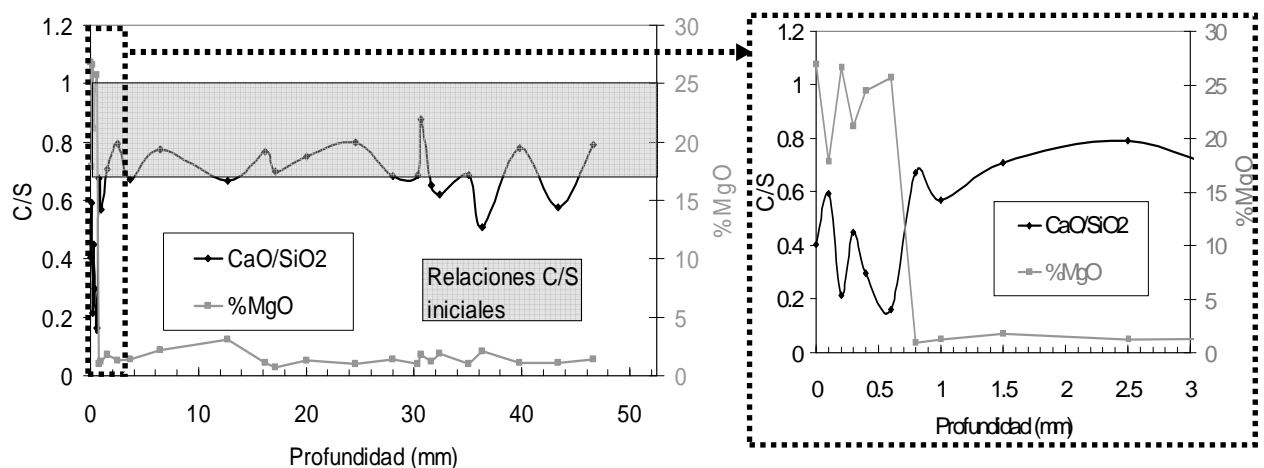


Figura IV.6-37. Relaciones C/S y contenido en MgO medidos mediante microanálisis EDX en el hormigón B-40HS atacado por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

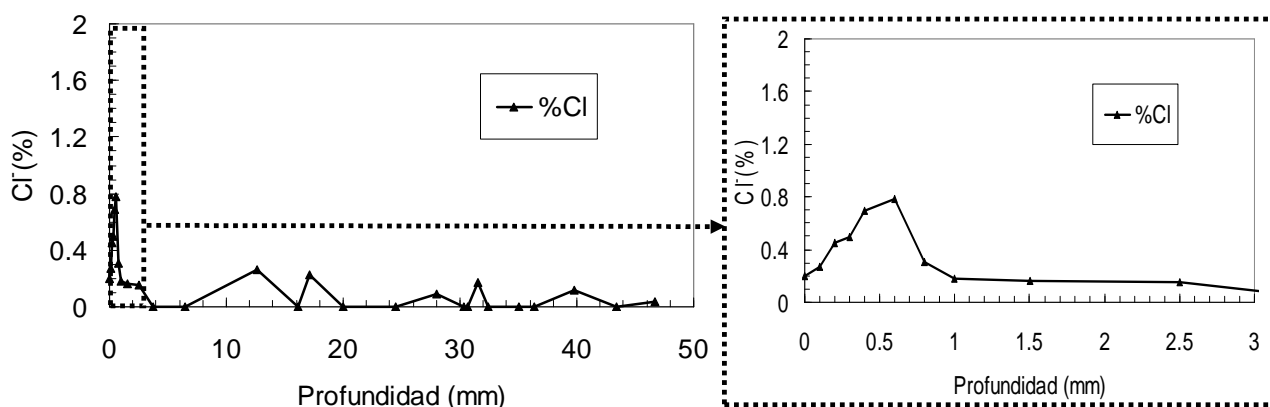


Figura IV.6-38. Perfil EDX relativo al  $\text{Cl}^-$  del hormigón B-40HS atacado por agua granítica a lo largo de toda la profundidad de muestra.

Como se ha mencionado previamente, en la zona alterada del hormigón B-40HS atacado por agua granítica, se detecta la incorporación de iones  $\text{Cl}^-$  en las fases hidratadas. A diferencia de los hormigones de bajo pH basados en CAC, en este caso sólo se detecta la incorporación de cloro en esa zona alterada (ver figura IV.6-38), siendo mucho menos significativa e incluso nula en el resto de la muestra, lo que indica una menor retención de esta especie en los hormigones de bajo pH basados en OPC. Esto coincide con los resultados obtenidos en los lixiviados (ver figura IV.6-7), puesto que el hormigón B-40HS era, entre los tres evaluados, el que mostraba menor retención de iones  $\text{Cl}^-$ .

Ya se ha mencionado que, en el caso de hormigones sin adiciones minerales, en la literatura se ha determinado una mayor capacidad de retención de iones cloruro para el hormigón OPC comparado con un CAC [196]. Sin embargo, en los hormigones de bajo pH de este estudio se observa un comportamiento inverso. La explicación más probable para este fenómeno radica en el hecho, ya conocido, de que la adición de humo de sílice disminuye la retención de cloruros en un material basado en OPC [99, 200, 202, 203]. *Nilsson et al.* [216] sugieren que el humo de sílice influye de diferentes formas en la capacidad de retención de cloruros: por un lado la disminuiría debido al menor contenido en aluminatos (fundamentalmente  $\text{C}_3\text{A}$ ) presente en la formulación base cemento; pero, por otro lado, se esperaría que la aumentara ya que disminuye el pH del fluido de los poros y aumenta el contenido en geles C-S-H, que son los principales responsables de la retención física de cloruros en un material base OPC. Sin embargo, como se ha descrito en la sección IV.4 de este documento, los geles C-S-H de los

materiales de bajo pH, presentan una relación C/S menor, que tiene un efecto negativo en la retención de iones  $\text{Cl}^-$  [217, 218]. Además, el cemento OPC empleado en este estudio (ver la sección III.1.1 del apartado experimental) es un cemento resistente a sulfatos, lo que implica un contenido bajo en aluminatos, disminuyendo por tanto, su capacidad de retención de iones cloruro. La conjunción de todos estos aspectos explicaría la menor retención de iones cloruro observada en el hormigón B-40HS con respecto a los dos basados en CAC.

Por último, comentar que el hecho de que en la gráfica de la figura IV.6-38 no se detecten cloruros en la zona más superficial de las muestras de hormigón atacadas por el agua de Äspö, se debe al hecho de que se corresponden con análisis EDX realizados en zonas carbonatadas y se ha observado que pastas carbonatadas de cemento basadas en OPC no tienen capacidad de retención de iones cloruro [200].

#### **IV.6.3- Consideraciones relativas a la resistencia de los hormigones de bajo pH sometidos al ataque de aguas agresivas.**

A la vista de los resultados presentados en esta sección IV.6, se puede concluir que los hormigones de bajo pH muestran una importante resistencia al ataque del agua subterránea si bien, en todos los casos, se van a producir alteraciones en el seno del hormigón. Estas alteraciones, además, se producen de un modo progresivo, es decir, mediante un frente de alteración o de deterioro que avanza desde la superficie en contacto directo con la entrada de agua hacia el interior.

Sin embargo, como en el ensayo de lixiviación realizado se aceleraba el flujo de agua, el hecho de que estos frentes de deterioro no fueran muy profundos tras 14 meses de ensayo, habla de una baja magnitud de este fenómeno, o lo que es lo mismo, de una elevada resistencia de los hormigones de bajo pH. Evidentemente, teniendo en consideración la elevada vida útil que se espera para este tipo de hormigones cuando sean emplazados en un AGP, se necesita conjugar los resultados obtenidos en este estudio con el empleo de modelos informáticos que permitan simular el comportamiento de estos hormigones a largo plazo [117]. Eso sí, siempre y cuando se pretenda determinar la vida útil de estos hormigones de bajo pH, deben considerarse los resultados obtenidos empleando aguas subterráneas reales pues, como se ha demostrado

en este estudio, la magnitud y características del fenómeno de lixiviación dependen de la composición del agente lixivante empleado. Los resultados obtenidos empleando agua desionizada son útiles para la definición de los procesos generales asociados al paso continuo de agua agresiva (como la descalcificación observada en las matrices C-A-S-H o en los geles C-S-H), pero omite fenómenos asociados directamente con la composición del agente lixivante que, entre otras cosas, pueden generar hidratos de distinta composición (como la formación de sulfoaluminatos cálcicos detectada en el hormigón A-30CV o de geles M-S-H detectada en el hormigón B-40HS), los cuales pueden variar diferentes parámetros de comportamiento en el hormigón, tanto físico-mecánicos como durables.

De entre los hormigones de bajo pH analizados en esta sección, el que ha mostrado una mayor resistencia al ataque de aguas agresivas, es el basado en CAC con HS (A-30HS), seguido del basado en OPC con HS (B-40HS), siendo el hormigón de CAC con CV (A-30CV) el que se ha visto más afectado. Entre otros parámetros, este hecho se debe a la menor y más refinada porosidad del hormigón A-30HS (y también del hormigón B-40HS con respecto al A-30CV), por lo que queda de manifiesto que los parámetros de porosidad juegan un papel fundamental en la resistencia a la lixiviación producida por el paso continuo de aguas subterráneas. Lógicamente, a este parámetro hay que sumarle el hecho de que, atendiendo a los resultados obtenidos, parece que las matrices C-A-S-H formadas en el hormigón A-30HS, con elevados contenidos de silicio en su estructura, van a ser más estables que las del hormigón A-30CV, donde predomina el aluminio, e incluso que los geles C-S-H (y C-A-S-H) de bajas relaciones C/S formados en el hormigón B-40HS.

A modo de resumen, la tabla IV.6-4 muestra las modificaciones microestructurales detectadas en las zonas alteradas en los tres hormigones analizados en este estudio con cada uno de los dos agentes lixiviantes.

Tabla IV.6-4. Modificaciones microestructurales generadas en los hormigones de bajo pH por el paso continuo de aguas agresivas.

Fenómeno	Agua desionizada			Agua granítica		
	A-30HS	A-30CV	B-40HS	A-30HS	A-30CV	B-40HS
Aumento de la porosidad	X		X	X		X
Pérdida de material en interfases árido-pasta		X			X	
Colmatación de microporos		X			X	
Microfisuración		X	X		X	X
Precipitación de capa de calcita superficial	X	X	X	X		X
Lixiviación de fases alcalinas	X	X	X	X	X	X
Hidratación secundaria	X	X	X	X	X	X
Descalcificación de las matrices hidratadas	X	X	X	X	X	X
Incorporación de Mg a las matrices hidratadas					X	X
Formación de nódulos de magnesio						X
Incorporación de Cl a las matrices hidratadas				X	X	X
Formación de sulfoaluminatos cálcicos en poros					X	

## **V- CONCLUSIONES**

La presente tesis doctoral ha sido planteada en base a unos objetivos concretos, a los que se ha tratado de dar respuesta a lo largo del apartado de resultados y discusión. En este punto se trata de resumir las principales conclusiones reflejadas a partir de los estudios realizados, siendo la principal de ellas que se ha demostrado la viabilidad de empleo de materiales de bajo pH basados en CAC u OPC, en ambos casos con elevados contenidos de adiciones minerales, en un AGP.

### ***Respecto a la medida del pH de la solución de los poros de materiales base cemento de bajo pH:***

- a) Dado que el pH de la solución de los poros ha sido el parámetro fundamental a considerar en los materiales objeto de estudio, aunque no existe ningún método normalizado para determinar el pH del fluido de los poros de un material base cemento, se ha puesto a punto un método simple, eficaz y de rutina que permite la adecuada catalogación de un material como de bajo pH, garantizando su compatibilidad con la barrera de bentonita de un AGP.
- b) Con el método implementado (método 1:1) se obtienen valores de pH prácticamente idénticos a los medidos empleando la técnica de *Pore Fluid Expression* (tomada como referencia por muchos autores) en los materiales de bajo pH basados en OPC, obteniéndose, normalmente, diferencias entre ambos valores de pH inferiores a 0.1 (y siempre  $<0.3$ ). En el caso de los materiales de bajo pH basados en CAC, se obtienen buenos resultados aunque en ocasiones se han obtenido diferencias entre los valores medidos con ambas técnicas algo superiores (siempre  $<0.4$  unidades de pH). El método desarrollado es muy útil para estudiar la evolución del pH de la fase acuosa de los materiales de bajo pH, pero en el caso de los basados en CAC resulta aconsejable asegurar el valor de pH mediante la extracción de la fase acuosa a ciertas edades de curado (90 días).
- c) La evolución observada en el pH de la solución de los poros de los materiales base cemento de bajo pH ha permitido definir el valor obtenido a los 90 días de hidratación, como el más idóneo/apropiado para definir a un material dentro de la categoría de “bajo pH”.



***Respecto al desarrollo de materiales base cemento de bajo pH basados en CAC con adiciones minerales:***

- d) La inclusión de elevados contenidos de adiciones minerales (humo de sílice o cenizas volantes), en formulaciones binarias o ternarias con cemento de aluminato de calcio, promueve una ligera disminución del valor del pH del fluido de los poros a partir de los 30 días de hidratación. En este estudio se han obtenido valores de pH de la solución de los poros inferiores a 11, límite asociado con una velocidad de degradación de la bentonita asumible dentro de la escala de tiempo considerada en un AGP. La consecución de estos valores de pH implica, considerando muestras binarias, un contenido mínimo de HS del 30% y de CV algo superior, o de forma equivalente, un contenido en sílice en la formulación de partida superior al 30%, consideración válida para muestras tanto binarias como ternarias.
- e) Los valores de pH medidos en la solución de los poros de estos materiales se mantienen bastante estables desde los 90 hasta los 2 años de hidratación. Sin embargo, en pastas de bajo pH basadas en CAC con un menor contenido en  $\text{SiO}_2$  (<25%) y, sobre todo, en formulaciones binarias con CV, puede haber una ligera disminución asociada a la naturaleza más cristalina de las CV con respecto al HS, su mayor tamaño de partícula y su menor contenido en  $\text{SiO}_2$ .
- f) Desde un punto de vista microestructural, en los materiales basados en CAC con elevados contenidos de adiciones minerales se limita el proceso de conversión, entendido como el hecho de impedir que los hidratos hexagonales formados inicialmente,  $\text{CAH}_{10}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , evolucionen a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y gibbsita ( $\text{AH}_3$ ). Pastas de CAC sin adiciones minerales presentan como componentes principales a los 30 días de hidratación el hidrogranate y la gibbsita, mientras que las pastas de bajo pH presentan miembros intermedios de la solución sólida grossular-hidrogrossular con inclusión de sílice en su composición ( $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ ) o strätlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ), pero nunca el  $\text{C}_3\text{AH}_6$  puro. Esta substitución o conversión en aluminosilicatos cálcicos hidratados, provoca que estos hidratos, comparados con el  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , sean más estables y resistentes. Es destacable que en las pastas con mayor porcentaje de adición mineral (contenidos de HS del 30% o superiores, o del 50% de CV), incluso

tras dos años de hidratación se detecta la presencia del hidrato hexagonal  $\text{CAH}_{10}$  y no la del  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

- g) La reacción de formación de strätlingita está favorecida al aumentar el porcentaje de adición mineral empleado y, generalmente, mayor es también la inclusión de sílice en las matrices  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ , por lo que menor es el proceso de conversión. Para que ambos fenómenos sean apreciables, se necesita un porcentaje mínimo de  $\text{SiO}_2$  en la formulación de partida similar o superior al 30%, lo que, considerando muestras binarias, equivale a un contenido mínimo de HS del 30% y de CV del 50%. Sin embargo, en las medidas de resistencias mecánicas realizadas, con sólo un 30% de CV se consigue el control del proceso de conversión, por lo que esta adición también controla este proceso a nivel macroestructural. Esto se debe a que el HS va a favorecer la formación de strätlingita mientras que las CV favorecen la formación de miembros intermedios de la solución granate-hidrogranate con sílice en su composición. Por lo tanto, aunque históricamente a nivel microestructural el control del proceso de conversión se ha asociado a la formación de strätlingita, también se debe asociar a la generación de los compuestos  $\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$ .
- h) La transformación de los hidratos iniciales metaestables en matrices C-A-S-H está favorecida por la formación durante las primeras etapas de hidratación del monocarboaluminato cálcico ( $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$ ), que actuaría como precursor de este proceso. La presencia de adiciones minerales ricas en sílice es imprescindible para generar este compuesto.
- i) La obtención de valores de pH cercanos a 11 en el fluido de los poros, implica un contenido de sílice presente en las matrices C-A-S-H cercano o superior al 10%, para lo que se necesita emplear un mínimo de 25-30% de  $\text{SiO}_2$  en la formulación base cemento.
- j) Aunque las adiciones minerales incorporan más álcalis a las mezclas que el CAC, sobre todo las CV, la concentración total de álcalis en la solución de los poros es similar o incluso menor en las mezclas de bajo pH que en la de referencia, lo que se ha asociado a una retención de los mismos en las matrices de silicoaluminatos cálcicos hidratados formadas.
- k) Las formulaciones de bajo pH basadas en CAC generan una estabilidad mecánica en los materiales fabricados, asociada al control del proceso de

conversión, si bien los valores de resistencias a compresión obtenidos son inferiores a los presentados por mezclas de CAC sin adiciones minerales. Tanto el HS como las CV son capaces de controlar el proceso de conversión siempre y cuando se empleen en contenidos adecuados, superiores al 30%. La ganancia inicial de resistencias mecánicas de los materiales de bajo pH basados en CAC es muy rápida, al igual que la mostrada por los materiales CAC sin adiciones minerales.

***Respecto al desarrollo de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC con adiciones minerales:***

- l) En formulaciones binarias, contenidos de HS superiores al 40% promueven una disminución drástica del pH a los 90 días de hidratación, con respecto a las mezclas de OPC sin adición mineral. Por el contrario, contenidos superiores (50%) de CV o escorias de horno alto, no consiguen generar esta bajada de pH.
- m) El valor de pH obtenido a los 90 días de hidratación en materiales basados en OPC es linealmente dependiente del porcentaje de sílice existente en la formulación, siendo el pH menor cuanto mayor es este porcentaje. El HS, debido a estar compuesto casi exclusivamente por  $\text{SiO}_2$ , unido al hecho de tener estructura mucho más amorfa que las ESC y las CV, y menor tamaño de partícula, es la adición que más disminuye el valor de pH. Además, de los 90 días a los 2 años de hidratación existe una elevada estabilidad en el valor del pH del fluido de los poros.
- n) La obtención de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC implica el empleo de formulaciones con un mínimo de un 45% de sílice en su composición, lo que se puede conseguir con un 40% de humo de sílice en formulaciones binarias o diferentes porcentajes de esta adición junto con CV en formulaciones ternarias. Las formulaciones ternarias compuestas por OPC+HS+ESC son menos eficaces a este respecto. En este estudio se ha conseguido la obtención de valores de pH de la solución de los poros inferiores a 11 (objetivo perseguido).
- o) Esta disminución del pH del fluido de los poros es debida a la disminución en el contenido en portlandita como consecuencia de la reacción puzolánica

de este hidrato con la sílice de las adiciones minerales, existiendo una relación muy estrecha entre el contenido en sílice de la formulación base cemento y el contenido en portlandita a edades elevadas de hidratación ( $\geq 90$  días), así como una relación logarítmica entre el contenido en portlandita y el valor de pH medido en la solución de los poros.

- p) Los materiales de bajo pH basados en OPC están formados fundamentalmente por geles C-S-H tipo tobermorita con inclusión de iones aluminio en su composición (formando matrices C-A-S-H), muy polimerizados y con relaciones C/S inferiores a 1.2, notablemente más bajas que las obtenidas en geles de materiales convencionales.
- q) La formación de geles C-S-H con bajas relaciones C/S y con inclusión de aluminio en su composición conlleva un aumento en la absorción de álcalis. Este mecanismo de retención de álcalis será debido a efectos de compensación de carga de los geles C-A-S-H mediante interacciones electrostáticas, dada la densidad de carga superficial negativa de estos geles por la ionización de los grupos silanol de los silicatos, que será compensada por los cationes alcalinos presentes en la solución de los poros.
- r) La ganancia de prestaciones mecánicas de materiales base cemento de bajo pH basados en OPC es más lenta que la observada en materiales convencionales, presentando a los 90 días de curado resistencias mecánicas más de un 35% superiores a las medidas tras 28 días. Por tanto, la resistencia característica de los materiales base cemento de bajo pH debe ser considerada tras 90 días de curado.

***Respecto a la durabilidad de los materiales base cemento de bajo pH frente al ataque continuo de las aguas subterráneas:***

- s) Considerando los dos tipos de agua evaluados en este estudio (desionizada y granítica de elevada salinidad), los hormigones de bajo pH presentan una conductividad hidráulica dentro del rango aceptable para ser empleados en un AGP ubicado en una formación granítica ( $\leq 1 \times 10^{-10}$  m/s), siendo esta conductividad estable durante el período de tiempo analizado y dependiente del agente lixiviante.

- t) Los hormigones de bajo pH desarrollados no generan la pluma alcalina típica de los hormigones convencionales basados en OPC, mostrando valores de pH en sus lixiviados muy por debajo de 11. La evolución de la composición química de los lixiviados está influenciada por la formulación de bajo pH y el agente lixivante utilizados.
- u) Los hormigones de bajo pH fabricados muestran una importante resistencia al ataque de aguas agresivas aunque se generan alteraciones en el seno del hormigón. Estas alteraciones se producen de un modo progresivo, mediante un frente de alteración o de deterioro que avanza desde la superficie en contacto directo con la entrada de agua hacia el interior. La magnitud y características del fenómeno de lixiviación dependen claramente de la composición del agente lixivante empleado.
- v) De entre los hormigones de bajo pH analizados, el que ha mostrado una mayor resistencia al ataque de aguas agresivas, es el basado en CAC con HS (A-30HS), seguido por el basado en OPC con HS (B-40HS). El hormigón de CAC con CV (A-30CV) se ha visto más afectado, sobre todo con el paso continuo del agua subterránea real, debido a su mayor y menos refinada porosidad, y al menor contenido en silicio de sus matrices C-A-S-H.
- w) En casi todos los casos analizados se genera una capa de precipitación de calcita en la superficie del hormigón en contacto con la entrada de agua, que puede proteger en cierta medida al material. Además, en los frentes de alteración detectados se genera una descalcificación progresiva de las matrices hidratadas, que en los hormigones A-30CV y B-40HS ha ido acompañada de la introducción de magnesio al emplear el agua subterránea de Äspö. Con este agua se ha producido una retención de cloruros en las matrices formadas en todos los casos (principalmente en los hormigones basados en CAC) y, adicionalmente, en el hormigón A-30CV se ha producido la precipitación de sulfoaluminatos cálcicos.

## **VI- GLOSARIO**

- **a/c:** relación agua/cemento
- **a/b:** relación agua/binder
- **AGP:** almacén geológico profundo
- **Binder:** cemento + adiciones minerales.
- **C/S:** relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$
- **CAC:** cemento de aluminato de calcio
- **CV:** cenizas volantes.
- **ESC:** escoria de horno alto.
- **HS:** humo de sílice.
- **OPC:** cemento Portland.
- **k:** conductividad hidráulica (m/s)

### **Nomenclatura empleada en la química del cemento**

A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$

C =  $\text{CaO}$

F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

H =  $\text{H}_2\text{O}$ , hidratado

S =  $\text{SiO}_2$

s =  $\text{SO}_3$

#### **Fases anhidras**

$\text{C}_3\text{S}$  = Silicato tricálcico

$\text{C}_2\text{S}$  = Silicato bicálcico

$\text{C}_3\text{A}$  = Aluminato tricálcico

$\text{C}_4\text{AF}$  = Ferrito-aluminato tetracálcico o brownmillerita

CA = Aluminato monocálcico

$\text{C}_3\text{A}$  = Aluminato tricálcico

$\text{C}_{12}\text{A}_7 = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

#### **Fases hidratadas**

C-S-H = Silicato cálcico hidratado o geles C-S-H

CH = Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

AFt = Etringita o trisulfoaluminato cálcico;  $\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$

AFm = Monosulfoaluminato cálcico;  $C_4AsH_{12}$   
 $AH_3$  = hidróxido de aluminio, gibbsita  
 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  = hidróxido de aluminio amorfo  
 $CAH_{10}$  =  $CaAl_2O_4H_2O$ , hidrato hexagonal  
 $C_2AH_8$  =  $Ca_2Al_2O_3H_{16}$ , hidrato hexagonal  
 $C_3AH_6$  =  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ , hidrogranate o hidrogrossular, fase cúbica  
 $C_3AS_{3-x}H_{2x}$  =  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$  ( $0 < x < 3$ ); miembros hidratados de la solución sólida grossular-hidrogrossular (granate-hidrogranate) con incorporación de silicio en su composición  
 $C_3AS_3$  = granate o grossular,  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$   
 $C_2ASH_8$  = strätlingita, hidrato hexagonal  
 $CAS_4H_4$  = laumontita  
 $C_4AcH_{11}$  = aluminato tetracálcico hidratado o carboaluminato;  
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$   
C-A-S-H = matrices de aluminosilicatos cálcicos hidratados  
C-A-H = matrices de aluminatos cálcicos hidratados

### **Técnicas instrumentales y procedimientos experimentales**

AES = espectroscopía de emisión atómica  
ATD = Análisis térmico diferencial  
ATG = Análisis termogravimétrico  
BSEM = Microscopía electrónica de barrido  
DRX = Difracción de Rayos X  
EDX = Análisis por energías dispersivas  
FTIR = Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.  
FT-MIR = espectroscopía de infrarrojo medio.  
FT-NIR = espectroscopía de infrarrojo cercano.  
P.F. = Pérdida al fuego  
R.I. = Residuo insoluble  
RMN = Resonancia magnética nuclear

**Nomenclatura empleada en la denominación de las formulaciones base cemento elaboradas; ejemplos de composición porcentual**

- A-Ref: 100% CAC
- A-20HS: 80%CAC + 20%HS
- A-50CV: 50%CAC + 50%CV
- A-10HS/10CV: 80%CAC + 10%HS + 10%CV
- B-Ref: 100% OPC
- B-40HS: 60%OPC + 40%HS
- B-20ES: 80%OPC + 20%ESC
- B-50HS/30CV: 20%CAC + 50%HS + 30%CV



## VII- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Astudillo Pastor, J., “El almacenamiento geológico profundo de los residuos de alta actividad. Principios básicos y tecnología”. Ed. ENRESA. ISBN: 84-931224-4-0 (2001)
- [2] [http://www.enresa.es/actividades\\_y\\_proyectos/](http://www.enresa.es/actividades_y_proyectos/)
- [3] Witherspoon, P., Bodvarsson, G., “Geological challenges in radioactive waste isolation: Fourth Worldwide Review”. LNBL-59808, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California (2006)
- [4] VV.AA., “Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste”. Ed. Joonhong Ahn & Michael J. Apted, ISBN: 978-1-84569-542-2, Woodhead Publishing Limited (2010)
- [5] JNC, “H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan”. Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki, Japón (2000)
- [6] SKB, “Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar – a first evaluation”. SKB-TR-92-20, Swedish Spent Fuel and Nuclear Waste Management Company, Stockholm, Suecia (2006)
- [7] Ulm, F.J., Heukamp, F.H., Germaine, J.T., “Residual design strength of cement-based materials for nuclear waste storage systems”. *Nuclear Engineering and Design*, 211 (2002) 51-60
- [8] Alonso, M.C., Fernández-Luco, L., García, J.L., Hidalgo, A., Huertas, F., “Low-pH cementitious materials. Design and characterization”. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, (2007) 15pp.
- [9] Buzzi, O., Boulon, H.M., Deleruyelle, F., Besnus, F., “Hydromechanical study of rock–mortar interface”. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* 32, (2007) 820-831
- [10] Rice, G., Miles, N., Farris, S., “Approaches to control the quality of cementitious PFA grouts for nuclear waste encapsulation”. *Powder Technology*, 174 (2007) 56-59
- [11] Fuentes-Cantillana, J.L., Huertas, F., Cuevas, J., “Potential applications of shotcrete techniques in HLW repositories. Engineering aspects and chemical implications”. *R&D on low-pH cement for a geological repository*. Workshop June 2005, Madrid, (2005) 129-139

- [12] García-Siñeriz, J.L., Alonso, M.C., Blümling, P., Pettersson, S., Salo, J-P., Huertas, F., ESDRED, 'Input data and functional requirements', *Deliverable 1 Module 4 WP-1, EC Contract FI6W-CT-2004-508851. European Commission.* (2004)
- [13] Berner, U. R., "Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment". *Waste Management*, 12 (1992) 201-219
- [14] Adenot, F., Buil M., "Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water". *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 489-496
- [15] Cuevas, J., Sánchez, L., Martín, M., Fernández, R., Vigil de la Villa, R., Leguey, S., "Geochemical reactions of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface". *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement*. International meeting, Reims, (2002) 407–408.
- [16] Savage, D., Noy, D., Mihara, M., "Modeling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids". *Appl. Geochem.*, 17, 3 (2002) 207–223
- [17] Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S., Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science* 21 (2002) 257-269.
- [18] Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J., "Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C". *Geochim Cosmochim Acta*, 72 (2008) 4224-4253
- [19] Savage, D., Benbow, S., "Low pH cements". SKI report 2007:32. (2007)
- [20] Braney, M.C., Haworth, A., Jefferies, N.L., Smith, A.C., "A study of the effects of an alkaline plume from a cementitious repository on geological materials". *Journal of Contaminant Hydrology*, 13 (1993) 379-402
- [21] Bauer, A., Berger, G., "Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C". *Applied Geochemistry*, 13 (1998) 905-916
- [22] Bauer, A., Velde, B., "Smectite transformation in high molar KOH solutions". *Clay Miner.* 34 (1999) 259-273
- [23] Gray, M.N., Shenton, B.S., "For better concrete, take out some of the cement". *Proc. 6th ACI/CANMET Symposium on the Durability of Concrete*, Bangkok, Thailand, May 31 to June 5, (1998)
- [24] Iriya, K., Matsui, A., Mihara, M., "Study on applicability of HFSC for radioactive waste repositories", *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, ASME Conference, Nagoya, Japan, September (1999) 16-30

- [25] Fernández Cánovas, M., “Hormigón”, *Servicio de Publicacioens. Revista de Obras Públicas. E.T.S. Ingenieros de Caminos*. ISBN 84-7493-125-8, Madrid (1991)
- [26] Taylor, H.F.W., “Cement chemistry”, *Academic press ltd*. ISBN 0-12-6839000, London (1990)
- [27] Metha, P.K., “Concrete structure, properties and materials”, *edt. W.H. Hall, Prenticew-Hall, Inc.* (1986)
- [28] Feldman, R.F., Sereda, P.J., “A new model for hydrated Portland cement and its practical implications”. *Engineering J.*, (Canada) 53, 8/9 (1970) 53-59
- [29] Feliu, S., Andrade, C., et al., ”Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras”. *Edt ACOR*, 23 (1989)
- [30] Taylor, H.F.W., “A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions”, *Advances in Cement Research*, 1 (1987) 5–16
- [31] Braney, M.C., Haworth, A., Jefferies, N.L., Smith, A.C., “A study of the effects of an alkaline plume from a cementitious repository on geological materials”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 13 (1993) 379-402
- [32] Glasser, F.P., Marr, J., “The alkali binding potential of OPC and blended cements”. *Il Cemento*, 82 (1985) 85-94
- [33] Lovera, P., Adenot, F., Jorda, M., Cabrillac, R., “Physico-chemical transformation of sulfated compounds during the leaching of highly sulfated cemented wastes”. *Cement and Concrete Research*, 57, 27 (1997) 1523-1532
- [34] Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R., Jorda, M., “Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation”, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 847-857
- [35] Hidalgo, A., Castellote, M., Llorente, I., Alonso, C., Andrade, C., ECOCLAY II. “Effects of cement on clay barrier performance - phase II”, *Final report EC Contract N° FIKW-CT-2000-00028. European Commission*. (2004)
- [36] Ramírez, S., Righi, D., Petit, S., “Alteration of smectites induced by hydrolytic exchange”. *Clay Minerals*, 40, 1 (2005) 15–24
- [37] Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramirez, S., Leguey, S., “Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite”. *Eur. J. Mineral.*, 13, 3 (2001) 635–644
- [38] Andac, O., Glasser, F.P., “Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate cement”. *Mater Res Soc Symp Proc*, 370 (1995) 135–142

- [39] Zhang, L., Glasser, F.P., “Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 hours”. *Advances in Cement Research*, 14 (4) (2002) 141–155
- [40] Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B., Alexandridou, C., “A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement”. *Cement and Concrete Research*, 25 (8) (1995) 1726–1736
- [41] Kalogridis, D., Kostogloudis, G., Ftikos, C., Malami, C., “A quantitative study of non expansive sulfoaluminate cement on the corrosion of steel reinforcement”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1731–1740
- [42] Andac, O., Glasser, F.P., “Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement”. *Advances in Cement Research*, 11 (1) (1999) 23–26
- [43] Janotka, I., Krajci, L., Ray, A., Majumdar, S., “The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate–belite cement with portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 489–497
- [44] Chow, L.C., ‘Calcium phosphate cements: chemistry, properties and applications’, *Mater Res Soc Symp Proc*, 599 (2000) 27–37
- [45] Driessens, F.C.M., “Chemistry of calcium phosphate cements”. *Proc. 4th European Ceramic Conference*, Riccione 2–6October, Italy, vol. 8, (1995) 77–83
- [46] Lemaître, J., «Biocéramiques et Biociments Résorbables pour le Comblement Osseux », in: C. Janot, B. Ilschner (Eds.), *Traité des Matériaux, Matériaux Emergents*, vol. 19, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Switzerland, (2001) 289–314
- [47] Pera, J., Ambroise, J., “Fiber reinforced magnesia phosphate cement composites for rapid repair”. *Cement and Concrete Composites*, 20 (1998) 31–39
- [48] Popovics, S., Rajendran, N., Penko, M., “Rapid hardening cements for repair of concrete”. *ACI Mater J*, 84 (1) (1987) 64–73
- [49] El Jazairi, B., “The properties of hardened mpc mortar and concrete relevant to the requirements of rapid repair of concrete pavements”. *Concrete 21* (1987) 25–31
- [50] Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., Bourbon, X., ‘Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories’. *Cement and Concrete Research* 36, 21 (2006) 52–2163
- [51] Seehra, S.S., Gupta, S., Kumar, S.S., “Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements — characterization and durability aspects”. *Cement and Concrete Research*, 23 (2) (1993) 254–266

- [52] Wagh, A.S., Cunnana, J.C., Singh, D., Reed, D.T., Armstrong, S., Subhan, W., Chawla, N., “Chemically phosphate ceramics for radioactive and mixed waste solidification and stabilization”. *Proc. Conference Technology and Programs for Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, WM'93, Tucson, USA, vol. 2 (1997) 1613–1617
- [53] Soudee, E., Pera, J., “Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 315–321
- [54] Pera, J., Ambroise, J., “Fiber reinforced magnesia phosphate cement composites for rapid repair”, *Cement and Concrete Composites*, 20 (1998) 31–39
- [55] Saeki, T., Monteiro, P.J.M., “A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures”. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1914–1921
- [56] Durning, T.G., Hicks, M.C., “Using microsilica to increase concrete’s resistance to aggressive chemicals”. *Concrete International*, 13 (1991) 42–48
- [57] Torii, K., Kawamura, M., “Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack”. *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 361–370
- [58] Greenberg, S.A., “Reaction Between Silica and Calcium Hydroxide Solutions, I: Kinetics in the Temperature Range 30 to 85°C”. *Journal of Physical Chemistry*, 65 (1961) 12–16
- [59] Hong, S.-Y., Glasser, F.P., “Alkali sorption by C–S–H gels. Part II. Role of alumina”, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1101–1111
- [60] Stronach, S.A., Glasser, F.P., “Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 25°C: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>”. *Advances in cement research*, 9 (1997) 167–181
- [61] REAL DECRETO 956/2008, de 6 de junio, por el que se aprueba la instrucción para la recepción de cementos (RC-08).
- [62] ASTM C618 - 08a “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”.
- [63] Malhotra, V.M., Kumar Mehta, P., “Pozzolanic and cementitious materials”. *Advances in Concrete Technology, Volume 1*, OPA, ISBN 2-88449-235-6, Amsterdam (1996)
- [64] Massazza, F., “Pozzolana and pozzolanic cements”. *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4<sup>th</sup> edition. Ed. by Peter C. Hewlett (1998) 471–631

- [65] Puertas, F., “Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico”. *Materiales de Construcción* vol. 43, 229 (1993) 37-48
- [66] Yogendran, V., Langan, B.W., Haque, M.N., Ward, M.A., “Silica fume in high strength concrete”. *ACI Mater. J.* (1987) 124–129
- [67] Huang, C.Y., Feldman, R.F., “Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars”. *Cement and Concrete Research*, 15 (2) (1985) 285–294
- [68] Durekovic, A., “Cements pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume”. *Cement and Concrete Research*, 25 (2) (1995) 365–375
- [69] Bentz, D.P., Jensen, O.M., Coats, A.M., Glasser, F.P., “Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials – I – experimental and computer modelling studies on cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 953–962
- [70] Oh, B.H., Cha, S.W., Jang, B.S., Jang, S.Y., “Development of high performance concrete having high resistance to chloride penetration”. *Nucl Eng Des*, 212 (2002) 221–231
- [71] Larbi, J.A., Fraay, A.L.A., Bijeri, J.M.M., “The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems”. *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 506-516
- [72] Goñi, S., Andrade, C., Page, C.L., “Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar samples: effect of chloride”. *Cement and Concrete Research*, 21 (4) (1991) 635–646
- [73] Rivas Mercury, J.M., de Aza, A.H., Turrillas, X., Pena, P., “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte I”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 [5] (2003) 269-276
- [74] Scrivener, K.L., Capmas, A., “Calcium Aluminate Cements”. *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4<sup>th</sup> edition. Ed. by Peter C. Hewlett. (1998) 713-782
- [75] Soro, J., Smith, A., Gault, C., “Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting”. *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3799-3807
- [76] Bushnell-Watson, S.M., Sharp, J. H., “The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements”. *Cement and Concrete Research*, 16 (1986) 875-884

- [77] Bushnell-Watson, S.M., Sharp, J. H., "Further studies of the effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements". *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 677-686
- [78] Midgley, H.G., Midgley, A., "The Conversion of High Alumina Cement". *Mag Concr Re.* 27 (1975) 59-77
- [79] Capmas, A., George, C.M., "Durability of Calcium Aluminate Cement Concretes". *Advances in Cement and Concrete Res, Proc. Of Engineering Foundation Conf.*, Durham, N.H., Materials Engineering Division, ASCE, (1994) 377-405
- [80] Scrivener, K., Cabiron, J.L., Letourneux, R., "High performance concretes from calcium aluminate cements". *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1215-1223
- [81] Fentiman, C.H., Rashid, S., Bayoux, J.P., Bonin, A., Testud, M., "The effect of curing conditions on the hydration and strength development in Fondu: Slug", *Calcium Aluminate Cements*, Proc. Inter. Sym. at Queen Mary and Westfield College, University of London, 9-11 July, Chapman and Hall, London, (1990) pp.272
- [82] Xiandong, C., Kirkpatrick, R.J., "Hydration of calcium aluminate cements. A solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR study". *Journal of American Ceramic Society*, 76 (1993) 409-416.
- [83] Sorrentino, D., Sorrentino, F., George, MC., "Mechanisms of hydration of calcium aluminate cements". En: Scalny JP ed. *Materials science of concrete*, vol IV. American Ceramics Society (1995) 41-90
- [84] Majumdar, A.J., Singh, B., Edmonds, R.N., "Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag". *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 7-14
- [85] Majumdar, A.J., Singh, B., Edmonds, R.N., "Hydration of mixtures of "ciment fondu" aluminous cement and granulated blast furnace slag". *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 197-208
- [86] Collepardi, M., Monosi, S., Piccioli, P., "The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement". *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 961-968.
- [87] Ding, J., Fu, Y., Beaudoin, J.J., "Strätlingite formation in high alumina cement-silica fume systems: significance of sodium ions". *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 1311-1319.

- [88] Quillin, K., Osborne, G., Majumdar, A., Singh, B., "Effects of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes". *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 627-632
- [89] Rivas Mercury, J.M., Turrillas, X., de Aza, A.H., Pena, P., "Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO<sub>2</sub> at temperatures below 90°C", *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2988-2997
- [90] Majumdar, A. J., Singh, B., "Properties of some blended high-alumina cements". *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 1101-1114
- [91] Fu, Y., Ding, J., Beaudoin, J.J., "Mechanism of stratlingite formation in high alumina cement-siliceous material systems". *Proc. 2<sup>nd</sup> CANMET/ACI Inter. Sym.*, Las Vegas, USA, June 11-14 (1995)
- [92] Bentsen, S., Seltveit, A., Sanderg, B., "Effect of microsilica on conversion of high alumina cement". *Calcium Aluminate Cements*, Proc. of Int. Symp. at Queen Mary and Westfield College, University of London, 9-11 July, (Chapman and Hall, London), (1990) 294-334
- [93] Tumidajski, P.J., Thomson, M.L., "Influence of cadmium on the hydration of C3A". *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 1359-72
- [94] Murat, M., Sorrentino, F., "Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement". *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 377-385
- [95] Hutton, C.O., "Hydrogrossular: a new mineral of the garnet-hydrogarnet" *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, 73 (1943) 174-180
- [96] Longuet, P., Burglen, L., Zelwer, A., "The liquid phase of hydrated cement". *Rev. Matér. Constr. Trav. Publics.*, 676 (1973) 35-41
- [97] Barneyback, R.S., Diamond, S., "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars". *Cement and Concrete Research*, 11 (1981) 279-285
- [98] Diamond, S., "Effects of two Danish Fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes". *Cement and Concrete Research*, 11 (1981) 383-394
- [99] Page, C.L., Vennesland, Ø., "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste". *Mat and Strut.*, 16 (1983) 19-25
- [100] Byfors, K., Hansson, C.M., Tritthart, J., "Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding". *Cement and Concrete Research*, 16 (1986) 760-770



- [101] Tritthart, J., “Chloride binding in cement. Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement”. *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 586-594
- [102] Duchesne, J., Bérubé, M.A., “Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars”. *Cement and Concrete Research*, 24 (1993) 456-462
- [103] Sagüés, A.A., Moreno, E.I., Andrade, C., “Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities”. *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1747-1759
- [104] Li, L., Sagüés, A.A., Poor, N., “In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution”. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 315-321
- [105] Räsänen, V., Penttala, V., “The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension”. *Cement. and Concrete Research*, 34 (2004) 813-820
- [106] Hidalgo, A., García, J.L., Cruz, M.C., Fernández, L., Andrade, C., “Testing methodology for pH determination of cementitious materials. Application to low pH binders for use in HLNWR”. *R&D on low-pH cement for a geological repository*. Workshop, Madrid. (2005)
- [107] Li, L., Jingak, N., Hartt, W.H., “Ex situ leaching measurement of concrete alkalinity”. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 277-283
- [108] Haque, M.N., Kayyali, O.A., “Free and water soluble chloride in concrete”. *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 531-542
- [109] Thangavel, K., Rengaswamy, N.S., “Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete”. *Cement and Concrete Composites*, 20 (1998) 283-292
- [110] Pavlík, V., “Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 895-906
- [111] Castellote, M., Alonso, M.C., Andrade, C., “Determination of the OH<sup>-</sup> content in the aqueous phase of hardened cementitious materials by an empirical leaching method”. *Materiales de Construcción*, 52, 265 (2002) 39-56
- [112] Blumentritt, M., Melhorn, K., Flachsbarth, J., Kroener, M., Kowalsky, W., Johannes, H., “A novel fabrication method of fiber-optical planar transmission sensors

for monitoring pH in concrete structures”. *Sensors and Actuators B*, 131 (2008) 504-508

[113] Castro, P., Sagüés, A.A., Moreno, E.I., Maldonado, L., Genescá, J., “Characterization of Activated Titanium Solid Reference Electrodes for Corrosion Testing of Steel”. *Concrete Corrosion*, 52 (1996) 609-617

[114] Du, R., Hu, R., Huang, R., Lin, C., « In situ measurement of Cl<sup>-</sup> concentrations and pH at the reinforcing steel/concrete interface by combination sensors”. *Ana. Chem.*, 78 (2006) 3179-3185

[115] Sánchez, M., Alonso, M.C., “Sensores de pH en medios que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón”. XXIX Reunión del Grupo de Electroquímica. Unniversitat de Lleida, 9-12 Julio (2007)

[116] Romer, M., Lorenz, H., “What triggers concrete deterioration in aqueous underground environments?”. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) Cement’s contribution to the development in the 21<sup>st</sup> century*, Eds. G.Grieve, G. Owens (2003)

[117] Fernández, R., Cuevas, J., Mäder Urs, K., “Modelling concrete interaction with a bentonite barrier”. *Eur. J. Mineral.*, 21 (2009) 177–191

[118] Llorente, I., “Degradación de hormigones de altas y ultra altas prestaciones por aguas naturales: análisis en función de diferentes escenarios de lixiviación”. *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (2008)

[119] Zivica, V., Bajza, A., “Acidic attack of cement-based materials – a review part 2: factors of rate of acidic attack and protective measures”. *Construction Building Materials*, 16 (2002) 215

[120] Kamali, S., Gérard, B., Moranville, M., “Modelling the leaching kinetics of cement-based materials-influence of materials and environment”. *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 451–458

[121] Zamorani, E., “Deeds and misdeeds of cement composites in waste management”. *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 359-367

[122] Adenot, F., Richet, C., Faucon, P., “Long-term prediction of concrete durability in radioactive waste management : Influence of the pH of the aggressive solution”. *International Conference on Engineering Materials*, A. Al-Manaseer, S. Nagataki, R.C. Joshi (Eds.) 2 (1997) 117-128

- [123] Delagrave, A., “Study of ingress mechanisms of chloride ions in ordinary and high performance concretes”. *Ph.D Thesis*, Laval University, Quebec City, Canada (1996)
- [124] Yamamoto, T., Imoto, H., Ueda, H., Hironaga, M., “Leaching alteration of cementitious materials and release of organic additives – study by Numo and Criperi”, *R&D on low-pH cement for a geological repository*. 3<sup>rd</sup> Workshop, Paris (2007) 52-61
- [125] Codina, M., Cau-dit-Coumes, C., Le Bescop, P., Verdier, J., Ollivier, J.P., “Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements”, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 437-448
- [126] Bogue, R.H., “Calculation of the compounds in Portland cement.” *Industrial and Engineering Chemistry*, 1(4) (1929) 192–197
- [127] Hidalgo, A., Llorente, I., Alonso, C., Andrade, C., “Study of concrete/bentonite interaction using accelerated and natural leaching tests”. OECD (2004) 125-135
- [128] Taylor, H.F.W., Turner, A.B., “Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquA method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions”. *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 613
- [129] Mackenzie, R.C., “Differential Thermal Analysis”, *Academic Press*, London and New York (1970)
- [130] Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Petterson, S., Cuñado Peralta, M.A., Vuorio, M., Weber, H., Ueda, H., Naito, M., Walker, C., “Development of an accurate methodology for measuring the pore pH low-pH cementitious materials”. *Cementing a sustainable future. International Congress on the Chemistry of Cement. XIII ICC*. Eds: A. Palomo, A. Zaragoza, J.C. López Agüí. ISBN: 84-7292-400-0, Madrid (2011) 398
- [131] Mihara, M., Iriya, K., Neyama, A., Ito, M., “Experimental and modelling studies on the interaction between cement paste with silica fume and distilled water”, *Radioactive Waste Research*, Atomic Energy Society of Japan, Tokyo, Japan, 3 [2] (1997) 71-79
- [132] Rivas Mercury, J.M., de Aza, A.H., Turrillas, X., Pena, P., “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte II: efecto de las adiciones de sílice y alúmina”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 [6] (2003) 361-368
- [133] Das, S.K., Mitra, A., Das Poddar, P.K., “Thermal analysis of hydrated calcium aluminates”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 47 (1996) 765-774
- [134] Edmonds, R.N., Majumdar, A.J., “The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures”. *Cement and Concrete Research*, 18 (1988) 311-320.

- [135] Quillin, K., "Phase equilibria in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system in relation to blended CAC cements". *Appropriate Concrete Technology*, E & FN Spon, London (1996) 289
- [136] Nobes, R.H., Akhmatskaya, E.V., Milman, V., Winkler, B., Pickard, C.J., "Structure and properties of aluminosilicate garnets and katoite: an ab initio study". *Computational Materials Science* 17 (2000) 141-145
- [137] Rossman, G.R., Aines, R.D., "The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular". *American Mineralogist*, 76 (1991) 1153-1164
- [138] Damidot, D., "Improvement of calcium aluminate cement resistance to sulphate and carbonate attacks by silica addition: thermodynamic approach". *Corrosion of cement paste*, Ed. W. Kurdowski, Kracow (1994) 49-63
- [139] Gadsden, J.A., "*Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*", Butterworths, London (1975)
- [140] Farmer, V.C., "The infrared spectra of minerals", Edited by V.C. Farmer, *Mineralogical Society, Monograph 4*, London (1974)
- [141] Frost, R. L., Klopogge, J., Russell, S.C., Sztetu, J.L., "Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium". *Thermochimica Acta*, 329 (1999) 47-56
- [142] Hidalgo, A., Domingo, C., García, C., Petit, S., Alonso, C., Andrade, C., "Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation", *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3101-3111
- [143] Renaudin, G., Francois, M., Evrard, O., "Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound", *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 63-69
- [144] Ghorab, H.Y., Kisbar, E.A., Abou Elfetouh, S.H., "Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates, Part III: the monophases". *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 763-771
- [145] Trezza, M.A., Lavat, A.E., "Analysis of the system  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  by FT-IR spectroscopy". *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 869-872
- [146] Fujita, S., Suzuki, K., Shibasaki, Y., Mori, T., "Synthesis of hydrogarnet from molten slag and its hydrogen chloride fixation performance at high temperature". *J. Mater. Cycles. Waste Manag.*, 4 (2002) 70-76

- [147] Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Piu, P., Gessa, C., "Effects of layer charge on the near-infrared spectra of water molecules in smectites and vermiculites", *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 447-449
- [148] Madejova, J., Komadel, P., "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods". *Clays and Clay Minerals*, 49(5) (2001) 410-432
- [149] Frost, R.L., Makó, E., Kristóf, J., Klopogge, J.T., "Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study". *Spectrochimica Acta Part A*, 58 (2002) 2849-2859
- [150] Lahajnar, G., Blinc, R., Rutar, V., Smolej, V., Zupancic, I., Kocuvan, I., Ursic, J., "On the use of pulse NMR techniques for the study of cement hydration". *Cement and Concrete Research*, 7 (1977) 385-394
- [151] Müller, D., Rettel, A., Gessner, W., Scheler, G., "An application of solid-state magic-angle spinning  $^{27}\text{Al}$  NMR to the study of cement hydration." *Journal of Magnetic Resonance*, 57 (1984) 152-156
- [152] Luong, T., Mayer, H., Eckert, H., Novinson, T.I., "In situ  $^{27}\text{Al}$  NMR studies of cement hydration: the effect of lithium-containing setting accelerators", *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989) 2136-2141
- [153] S. Geller, Grant, R.W., Fullmer, L.D., "Magnetic Structures in the  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$  System". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31 (1970) 793-803
- [154] Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M. "Location of Aluminium in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS". *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 2285-2288
- [155] Skibsted, J., Henderson, E., Jakobsen, H.J., "Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopy". *Inorganic Chemistry*, 32 (1993) 1013-1027
- [156] Müller, D., Gessner, W., Samoson, A., Lippmaa, E., Scheler, G., "Solid-state Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift and Quadrupole Coupling Data for Condensed  $\text{AlO}_4$  tetrahedra". *Journal of the Chemical Society*, 6 (1986) 1277–1281
- [157] Pena, P., Rivas Mercury, J.M., de Aza, A.H., Turrillas, X., Sobrados, I., Sanza, J., "Solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures". *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1744-1752

- [158] Rinaldi, R., Sacerdoti, M., Passaglia, E., “Stratlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite”. *Eur. J. Mineral.* 2 (1990) 841–849
- [159] Kwam, S., LaRosa, J., Grutzeck, M.W., “ $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MASNMR study of stratlingite”. *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 1921–1926
- [160] Damodaran, K., Rajamohanan, P.R., Chakrabarty, D., Racherla, U.D., Manohar, V., Fernández, C., Amoreux, J.P., Ganapathy, S., “Triple-quantum magic angle spinning  $(^{27}\text{Al})$  NMR of aluminum hydroxides”. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (13) (2002) 3200–3201.
- [161] Mehta, P.K., Lesnikoff, G., “Conversion of  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  to  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”. *Journal of American Ceramic Society*, 54 (1971) 210-212
- [162] Sánchez, M., Alonso, M.C., García, J.L., Flor-Laguna, V., Hidalgo, A., “Interacción de aditivos superplastificantes con las fases acuosa y sólida durante la hidratación de pastas de cemento”. *Proceedings de 1er Congreso Español sobre Hormigón Autocompactante (HAC 2008)* ISBN: 978-84-612-2373-2, Valencia (2008)
- [163] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., “Supplementary cementitious materials”. *Cement and Concrete Research*, 31 (2011) 217-229
- [164] Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X., “Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy”. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (1999) 742-748
- [165] Stepkowska, E.T., Blanes, J.M., Real, C., Perez-Rodríguez, J.L., “Hydration products in two aged cement pastes”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82 (2005) 731-739
- [166] Lee, W.K.W., van Deventer, J.S.J., “Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions”. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 211 (2002) 49–66.
- [167] Farcas, F., Touzé, Ph., “La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments”. *Bull. Lab. Ponts Chaussées*, 230 (2001) 77–88
- [168] Stepkowska, E.T., “Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement pastes”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (2006) 175-180
- [169] Hidalgo, A., Petit, S., Domingo, C., Alonso, C., Andrade, C., “Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their

- alkaline nature Part I: Portland cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 63-70
- [170] Taylor, H. F. W., “Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures”. *J. Chem. Soc.*, 30 (1950) 3682–90
- [171] Langer, K., Florke, O.W., “Near Infrared Absorption Spectra (4000–9000 cm<sup>-1</sup>) of Opals and the Role of “Water” in These SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O Minerals”. *Fortschr. Mineral.*, 52 (1974) 17–51
- [172] Yogendran, V., Langan, B.W., Ward, M.A., “Hydration of cement and silica fume paste”. *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 691-708
- [173] Huang, C.Y., Feldman, R.F., “Hydration reactions in portland cement-silica fume blends”. *Cement and Concrete Research*, 15 (2) (1985) 585–592
- [174] Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., Nonat, A., “C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR”. *P. Colombet (Eds.), Springer, Berlin* (1998) 119-141
- [175] Cong, X., Kirkpatrick, R. J., “<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate”. *Adv. Cem. Based Mater.*, 3 (3/4) (1996) 144-156
- [176] Juenger, M.C.G., Ostertag, C.P., “Alkali-silica reactivity of large silica fume derived particles”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1389–1402
- [177] Bonen, D., Diamond, S., “Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 1059–1066
- [178] Hong, S.-Y., Glasser, F.P., “Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase”, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1893-1903
- [179] Megat Johari, M.A., Brooks, J.J., Kabir, S., Rivard, P., “Influence of supplementary cementitious materials on engineering properties of high strength concrete”. *Construction and Building Materials*, 25(5) (2011) 2639-2648
- [180] Lee, S.H., Kim, H.J., Sakai, E., Daimon, M., “Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 763-768
- [181] Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08) (2008)
- [182] García, J.L., Fernández Luco, L., Alonso, M.C., Hidalgo, A., Manzanedo, B., Granizo, L., Huertas, F., “Evaluación de la compatibilidad de cementos generadores de bajo pH y aditivos”. *Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI. Vol. II*. Servizo de Publicacións da Universidade de Vigo, Vigo. ISBN 84-8158-323-5 (2006) 955-958

- [183] Kromlöff, A., “Injection grout for deep repositories - Low-pH cementitious grout for larger fractures: testing technical performance of materials”. *Working report POSIVA OY*. (2005) 2004-45
- [184] Bradbury, C., Callaway, P.M., Double, D.D., “The conversion of high alumina cement/concrete”. *Materials Science and Engineering*, 23 (1976) 43-53
- [185] Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P-C., Nonat, A., Mutin, J-C., “Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration”. *J. Coll. Interf. Sci.*, 202 (1998) 261-268
- [186] Labbez, C., Jonsson, B., Pochard, I., Nonat, A., Cabane, B., “Surface charge density and electrokinetic potential of highly charged minerals: experimental and Monte Carlo simulations on calcium silicate hydrate”. *J. Chem. Phys. B*, 110 (2006) 9219-9230
- [187] Labbez, C., Nonat, A., Pochard, I., Jonsson, B., “Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate”. *J. Coll. Interf. Sci.*, 309 (2007) 303-307
- [188] Glasser, F.P., Marr, J., “The effect of mineral additives on the composition of cement pore fluids”. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 35 (1984) 404–429
- [189] Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., Magnusson, B., “Chemical composition of cement pore solutions”. *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 327–332
- [190] Matte, V., “Durabilité des betons a ultra hautes performances: Role de la matrice cimentaire”. *Tesis doctoral*, Génie Civil, L'École Normale Supérieure de Cachan et l'Université de Sherbrooke, France (1999)
- [191] Bensted, J., Munn, J., “A discussion of the paper ‘Effect of sulphates on the setting time of cement and strength of concrete’ by S. Kumar and C.V.S. Kameswara Rao”. *Cement and Concrete Research*, 26 (1996) 641–643
- [192] Bensted, J., Munn, J., “A discussion of the paper ‘On the distinction between delayed and secondary ettringite formation in concrete’ by Y. Fu and J.J. Beaudoin”. *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1773–1775
- [193] Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L., “Delayed ettringite formation, Review”. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 683–693
- [194] Yuan, Q., Shi, C., De Schutter, G., Audenaert, K., Deng, D., “Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review”. *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 1-13



- [195] Fu, Y., Ding, J., Beaudoint, J.J., “Corrosion protection of reinforcement in modified high-alumina cement concrete”. *ACI Mater. J.*, 93 (1996) 609–612
- [196] Ann, K.Y., Kim, T.-S., Kim, J.H., Kim, S.-H., “The resistance of high alumina cement against corrosion of steel in concrete”. *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 1502-1510
- [197] Arya, C., Buenfeld, N.R., Newman, J.B., “Assessment of simple methods of determining the free chloride content of cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 908-918
- [198] Delagrave, A., Marchand, J., Olliver, J-P., Julien, S., Hazrati, K., “Chloride binding capacity of various hydrated cement systems”. *Advances in Cement-Based Materials*, 6 (1997) 28–35
- [199] Harald, J., “A review of chloride binding in cementitious systems”. *Nordic Concrete Research*, 21 (1998) 1–6
- [200] Zibara, H., “Binding of external chloride by cement pastes”. *Tesis doctoral*, Department of Building Materials, University of Toronto, Canada (2001)
- [201] Thomas, M.D.A., Hooton, R.D., Scott, A., Zibara, H., “The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1-7
- [202] Sandberg, P., Larsson, J., “Chloride binding in cement pastes in equilibrium with synthetic pore solutions. Chloride penetration into concrete structures”. *Nordic Miniseminar*, Goteborg, (1993) 98–107
- [203] Arya, C., Buenfeld, N.R., Newman, J.B., “Factors influencing chloride binding in concrete”. *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 291-300
- [204] Wiens, U., Schiessl, P., “Chloride binding of cement paste containing fly ash”. En: Justnes H, editor, *Proceedings of the 10th ICCO*, Goteborg, Sweden, (1997) 4–10
- [205] Nagataki, S., Otsuki, N., Wee, T.H., Nakashita, K., “Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars”. *ACI Mater. J.*, 90 (1993) 323–32
- [206] Revertegat, E., Richet, C., Gégout, P., “Effect of pH on the durability of cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 259-272
- [207] Fernández, L., Alonso, C., Andrade, C., Hidalgo, A., “The interaction of magnesium in hydration of C3S and C-S-H formation using <sup>29</sup>Si MAS-NMR”, *J Mater. Sci.* 43 (2008) 5772-5783

- [208] Moranville, M., Kamali, S., Guillon, E., “Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modelling”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1569-1578
- [209] Brew, D.R.M., Glasser, F.P., “Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels”. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 85-98
- [210] Brew, D.R.M., Glasser, F.P., “The magnesia-silica gel phase in slag cements: alkali (K, Cs) sorption potential of synthetic gels”. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 77-83
- [211] Chen, J.J., Thomas, J.J., Jennings, H.M., “Decalcification shrinkage of cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 801-809
- [212] Alonso, C., Castellote, M., Llorente, I., Andrade, C., “Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime”. *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 1583-1594
- [213] Porteneuve, C., “Caractérisation de bétons par résonance magnétique nucléaire : Application à l’étude de l’altération par l’eau”. *Tesis doctoral*, Sciences Aux Matériaux, L’Université Paris VI, France (2001)
- [214] Bangert, F., Grasberger, S., Khul, D., Meschke, G., “Environmentally induced deterioration of concrete: Physical motivation and numerical modelling”. *Engineering Fracture Mechanics*, 70 (2003) 891-910
- [215] Ulm, F., Lemarchand, E., Heukamp, F.H., “Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales”. *Engineering Fracture Mechanics*, 70 (2003) 871-889
- [216] Nilsson, L.-O., Poulson, E., Sandberg, P., Sorensen, H.E., Klinghoffer, O., “Chloride Penetration into Concrete, State-of-the-Art, Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods and Prediction Models, Report”, *J.M. Fredriksen (Ed.) HETEK*, The Road Directorate, Denmark, 53 (1996) 151 pp.
- [217] Beaudoin, J.J., Ramachandran, V.S., Feldman, R.F., “Interaction of chloride and C–S–H”. *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 875–883
- [218] Glass, G.K., Hassanein, N.M., Buenfeld, N.R., “Neural network modelling of chloride binding”. *Magazine of Concrete Research* 49 (1997) 323–335

## VIII- PUBLICACIONES

El presente estudio ha dado lugar hasta la fecha a las siguientes publicaciones:

### Publicaciones en Revistas SCI

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor,  
S = Documento Científico-Técnico restringido. )

- 
- 1. Autores (p.o. de firma):** A. Hidalgo, S. Petit, J.L. García, C. Alonso, C. Andrade  
**Título:** “Microstructure of the system calcium aluminate cement-silica fume: application in waste immobilization”  
**Ref.** ☒ **revista :** Studies in Surface Science and Catalysis (SCI) ☐ Libro  
**Clave:** A **Volumen:** 170, Part 2 **Páginas,** inicial: 1617 final: 1628  
**Fecha:** 2007
  - 2. Autores (p.o. de firma):** A. Hidalgo, J.L. García Calvo, J. García Olmo, S. Petit, M. C. Alonso  
**Título:** “Microestructural Evolution of Calcium Aluminate Cements Hydration with Silica Fume and Fly Ash additions by Scanning Electron Microscopy, Mid and Near Infra Red Spectroscopy”  
**Ref.** ☒ **revista :** Journal of the American Ceramic Society (SCI) ☐ Libro  
**Clave:** A **Volumen:** 91, issue 4 **Páginas,** inicial: 1258 **final:** 1265 **Fecha:** 2008
  - 3. Autores (p.o. de firma):** A. Hidalgo, J.L. García, M. C. Alonso, L. Fernández Luco, C. Andrade  
**Título:** “Microstructure Development in Mixes of Calcium Aluminate Cement with Silica Fume or Fly Ash”  
**Ref.** ☒ **revista :** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (SCI) ☐ Libro  
**Clave:** A **Volumen:** 96 **Páginas,** inicial: 335 final: 345 **Fecha:** 2009
  - 4. Autores (p.o. de firma):** J.L. García Calvo, A. Hidalgo, C. Alonso, L. Fernández Luco  
**Título:** “Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories. Resistance against ground waters aggression”  
**Ref.** ☒ **revista :** Cement and Concrete Research (SCI) ☐ Libro  
**Clave:** A **Volumen:** 40 **Páginas,** inicial: 1290 final: 1297 **Fecha:** 2010
- 

### Publicaciones en Revistas Técnicas

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor,  
S = Documento Científico-Técnico restringido. )

- 
- 1. Autores (p.o. de firma):** José Luis García Calvo, M<sup>a</sup> Cruz Alonso Alonso, Ana Hidalgo López, Luis Fernández Luco.  
**Título:** Cementos multicomponentes para el almacenamiento de residuos de alta actividad. Cambios microestructurales.  
**Ref.** ☒ **revista :** Revista técnica Cemento Hormigón ISBN: 978-84-613-5835-9 ☐ Libro  
**Clave:** A **Volumen:** VII Coloquios de directores y técnicos de fábricas de cemento. “Desarrollo, Innovación y sostenibilidad: los tres pilares de la Industria cementera”- Volumen 3 **Páginas,** inicial: 351 final: 368 **Fecha:** 2009
-

## Publicaciones – Capítulos de Libro

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor,  
S = Documento Científico-Técnico restringido. )

- 
1. **Autores (p.o. de firma):** M.C. Alonso, J.L. García Calvo, A. Hidalgo, L. Fernández Luco  
**Título:** “Chapter 10: Development and application of low-pH concretes for structural purposes in geological repository systems”.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Geological repository systems for safe disposal of spent nuclear fuels and radioactive waste. Editors: J. Ahn, University of California, *Berkeley*; M. J. Apter, *Monitor Scientific LLC, USA*. Woodhead Publishing Limited. ISBN 9781439831090, ISBN 10: 1439831092  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Páginas,** inicial: 286 final: 322                      **Fecha:** 2010
- 

## Publicaciones – Capítulos de Libro Proceedings de Congresos Internacionales

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor,  
S = Documento Científico-Técnico restringido. )

- 
1. **Autores (p.o. de firma):** A. Hidalgo, J.L. García, C. Alonso, L. Fernandez-Luco, C. Andrade  
**Título:** “Testing methodology for pH determination of cementitious materials. Application to low pH binders for use in HLNWR”.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of the Second International workshop on R&D on Low-pH cement for a Geological Repository, Madrid 2005  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Páginas,** inicial: 48 final: 59                      **Fecha:** 2005
2. **Autores (p.o. de firma):** L. Fernandez-Luco, C. Alonso, J.L. García, A. Hidalgo.  
**Título:** “Shotcrete development for low-pH cements”.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of the Second International workshop on R&D on Low-pH cement for a Geological Repository, Madrid 2005  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Páginas,** inicial: 140 final: 150                      **Fecha:** 2005
3. **Autores (p.o. de firma):** J.L. García, A. Hidalgo, L. Fernandez-Luco, C. Alonso  
**Título:** Design of low-pH cementitious materials based on functional requirements.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of the Third International workshop on R&D on Low-pH cement for a Geological Repositor, Paris, 2007.  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Páginas,** inicial: 40 final: 51                      **Fecha:** 2007
4. **Autores (p.o. de firma):** M.C. Alonso, L. Fernández Luco, J.L. García, A. Hidalgo, F. Huertas.  
**Título:** Low-pH Cementitious Materials Design and Characterisation.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007. ISBN: 978-0-660-19695-4  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Publicación electrónica**                      **Fecha:** 2007
5. **Autores (p.o. de firma):** A. Hidalgo, M.C. Alonso, J.L. García, S. Petit, L. Fernández Luco, C. Andrade.  
**Título:** Microstructure Development in Calcium Aluminate Cement – Fly Ash Mixes.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007. ISBN: 978-0-660-19695-4  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Publicación electrónica**                      **Fecha:** 2007
6. **Autores (p.o. de firma):** J.L. García Calvo, M.C. Alonso, L. Fernández Luco, A. Hidalgo, M. Sánchez.  
**Título:** Implications of the use of low-pH cementitious materials in HLRW repositories.  
**Ref.** ☐ revista ☒ **Libro:** Proceedings of International Event, Conrox AB, Prague, 2008, pp 213-224 Editado por G. Bäckblom, Prague 2008, pp. 213-224, ISBN: 2-916162-05-4  
**Clave:** CL                      Volumen:                      **Páginas,** inicial: 213 final: 224                      **Fecha:** 2008

7. **Autores (p.o. de firma):** J.L. García Calvo, A. Hidalgo, C. Alonso, L. Fernández Luco  
**Título:** Low pH concretes based on CAC for underground repositories of HLRW. Resistance respect to ground water aggression.  
Ref. ☐ revista ☒ **Libro:** Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants and Waste Management. EFC Event 314 NUCPERF 2009. Proceedings of the International RILEM Workshop NUCPERF 2009, Edited by V. L'Hostis, R. Gens and C. Gallé. RILEM Publications S.A.R.L. **ISBN:** 978-2-35158-072-1  
**Clave:** CL **Volumen:** **Páginas,** inicial: 99 final: 108 **Fecha:** 2009
  
8. **Autores (p.o. de firma):** M.C. Alonso, J.L. García Calvo, S. Petterson, M.A. Cuñado Peralta, M. Vuorio, H. Weber, H. Ueda, M. Naito, C. Walker  
**Título:** Development of an accurate methodology for measuring the pore pH low-pH cementitious materials.  
Ref. ☐ revista ☒ **Libro:** Cementing a sustainable future. International Congress on the Chemistry of Cement. XIII ICCC. Proceeding. Editores: A. Palomo, Aniceto Zaragoza, Juan Carlos López Agüí.  
**ISBN:** 84-7292-400-0, Madrid, 2011.  
**Clave:** CL **Volumen:** **Páginas,** inicial: 398 **Fecha:** 2011

### Publicaciones – Capítulos de Libro Proceedings de Congresos Nacionales

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor, S = Documento Científico-Técnico restringido. )

1. **Autores (p.o. de firma):** J.L. García, L.Fernández Luco, M.C.Alonso, A.Hidalgo, B.Manzanedo, L. Granizo, F. Huertas.  
**Título:** “Evaluación de la compatibilidad de cementos generadores de bajo pH y aditivos”.  
Ref. ☐ revista ☒ **Libro:** Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI. Vol. II. Servizo de Publicacións da Universidade de Vigo, Vigo 2006,  
**ISBN** 84-8158-323-5  
**Clave:** CL **Volumen:** **Páginas,** inicial: 955 final: 958 **Fecha:** 2006
  
2. **Autores (p.o. de firma):** M. Sánchez, M. C. Alonso, J. L. García, V. Flor-Laguna, A. Hidalgo.  
**Título:** Interacción de aditivos superplastificantes con las fases acuosa y sólida durante la hidratación de pastas de cemento.  
Ref. ☐ revista ☒ **Libro:** Comunicaciones del Congreso HAC 2008. Editado por B.E. Barragán, A. Pacios y P. Serna, Barcelona 2008,  
**ISBN:** 978-84-612-2373-2.  
**Clave:** CL **Volumen:** **Páginas,** inicial: 125 final: 134 **Fecha:** 2008

### Documentos Científico-Técnicos (Informes de Peritaje a la Industria)

(CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor, S = Documento Científico-Técnico restringido. )

1. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, A. Hidalgo, J.L. García.  
**Informe técnico:** “Informe 19.383 Literature review and experimental planning for standardisation of methods for measurement of pH-value in low-pH cementitious materials” – 87pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2009
  
2. **Autores (p.o. de firma):** C. Alonso, J.L. García Calvo.  
**Informe técnico:** Informe 19.503 “Pore fluid pH characterization of low-pH cementitious materials” - 15pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2009

3. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, J.L. García Calvo.  
**Informe técnico:** “Resume of the results obtained in Task-1 by IETC-CSIC” – 28pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2010
4. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, J.L. García Calvo.  
**Informe técnico:** “Defined pH Measurement Protocols for Task-2” – 17pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2010
5. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, J.L. García Calvo.  
**Informe técnico:** “Task 3 Report: Considerations from the results obtained in Task-2 by the different laboratories involved” – 111pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2010
6. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, J.L. García Calvo.  
**Informe técnico:** “Task-7 Report: Considerations from the results obtained in Task-5 by the different laboratories involved. Final defined pH measurement methods” – 50pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2011

### Documentos Científico-Técnicos (Informes Restringidos: Entregables Proyectos de Investigación)

( CLAVE: L = libro completo, CL = capítulo de libro, A = artículo, R = “review”, E = editor, S = Documento Científico-Técnico restringido. )

1. **Autores (p.o. de firma):** M. C. Alonso, A. Hidalgo, J.L. García, L. Fernández Luco, J.L. García-Siñeriz, I. Bárcena  
**Informe técnico:** DELIVERABLE D.2.1 & D.3.1 “Design of low-pH concrete for the construction of shotcrete plugs” Proyecto ESDRED (FI6W-CT-2004-508851) – 55pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2006
2. **Autores (p.o. de firma):** J. Alonso, J.L. García-Siñeriz, I. Bárcena, M. C. Alonso, L. Fernández Luco, J.L. García, T. Fries, S. Pettersson, A. Bodén, J-P. Salo.  
**Informe técnico:** DELIVERABLE 9 OF MODULE 4, WP 4 (Temporary Sealing Technology) Final Technical Report. Proyecto ESDRED (FI6W-CT-2004-508851) – 84pgs  
**Clave:** S **Fecha:** 2008

### Contribuciones a Congresos Internacionales sin publicación ISBN

1. **Autores:** J.L. García Calvo, A. Hidalgo, C. Alonso, L. Fernández Luco  
**Título:** Low pH concrete resistance against underground water aggression.  
**Tipo de participación:** Comunicación oral  
**Congreso:** Second International workshop on mechanism and modelling of waste/cement interactions  
**Publicación:** Abstract proceedings  
**Lugar celebración:** Le Croisic, France **Fecha:** Octubre 2008

2. **Autores:** J.L. García Calvo, M.C. Alonso, A. Hidalgo, L. Fernández Luco  
**Título:** Low pH cements based on CAC for underground repositories of HLW: long-term hydration and resistance against ground water aggression.  
**Tipo de participación:** Comunicación oral.  
**Congreso:** 1<sup>st</sup> International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes. NUWCEM 2011.  
**Publicación:** Abstract Proceedings  
**Lugar celebración:** Avignon (Francia) **Fecha:** Octubre 2011
  
3. **Autores:** M.C. Alonso, J.L. García Calvo, S. Petterson, I. Puigdomenech, M.A. Cuñado Peralta, M. Vuorio, H. Weber, H. Ueda, M. Naito, C. Walker, Y. Takeshi, C. Cau Dit Coumes.  
**Título:** Round Robin Test for define an accurate protocol to measure the pore fluid pH of low-pH cementitious materials.  
**Tipo de participación:** Comunicación oral.  
**Congreso:** 1<sup>st</sup> International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes. NUWCEM 2011.  
**Publicación:** Abstract Proceedings  
**Lugar celebración:** Avignon (Francia) **Fecha:** Octubre 2011

---

## Conferencias

---

**Conferencia:** Invitado a exponer el tema “Desarrollo de materiales cementíceos de bajo pH, compatibles con la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad”, dentro de los Seminarios Internacionales de Fronteras de la Ciencia de Materiales organizados por el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid. 21-Marzo-2011.